ORSAY
n° d'ordre :

1691

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le grade de DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

MARYA SURENDAR KUMAR

SUJET : Influence de la pénétration du gallium sur les propriétés mécaniques de l'aluminium écroui. Etude de la structure et de la superplasticité à 50°C.

soutenue le 29 JUIN 1976 devant la Commission d'examen

MM. P LACOMBE ..... Président

G CIZERON

J PHILIBERT

C CRUSSARD

D ALTENPOHL

G WYON

ORSAY
n° d'ordre :

1691

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le grade de DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

MARYA SURENDAR KUMAR

SUJET : Influence de la pénétration du gallium sur les propriétés mécaniques de l'aluminium écroui. Etude de la structure et de la superplasticité à 50°C.

soutenue le 29 JUIN 1976 devant la Commission d'examen

MM. P LACOMBE ..... Président

G CIZERON

J PHILIBERT

C CRUSSARD

D ALTENPOHL

G WYON

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

THESE DE DOCTORAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

Sujet de Thèse

Influence de la pénétration du Gallium sur les propriétés mécaniques de l'aluminium écroui. Etude de la structure et de la superplasticité à 50°C.

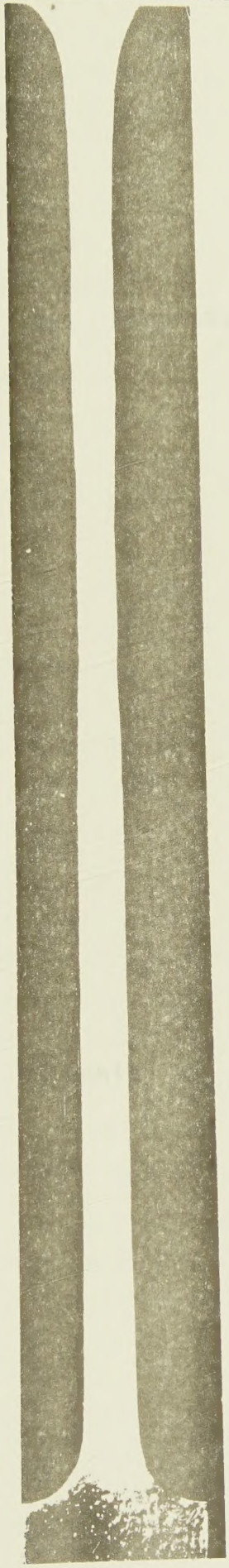
par

SURENDAR KUMAR MARYA

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548102_0034

SUPERPLASTIQUE



Echantillon d'Al comportant 10 % de Ga et maintenu durant 150 h à 50°C.
Macrographie après un allongement de 300 %, à 50°C.

FRAGILE

Echantillon d'Al tractionné sitôt après son imprégnation par du gallium à 50°C

A mes Parents,

A Annie et Manuel.

AVANT - PROPOS

Cette étude entreprise dans le cadre d'un contrat AluSuisse - ARMINES a été réalisée au Centre de Recherches Métallurgiques et au Centre de Mise en Forme des Matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. Je suis très reconnaissant à la Direction des Recherches pour l'accueil et les conditions de travail qu'elle m'a offerts.

Je remercie Monsieur le Professeur G. FRADE, Directeur des Etudes à l'Ecole des Mines de Paris, qui a pris l'initiative de m'engager dans cette recherche et m'a donné la possibilité de préparer cette thèse.

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur P. LACOMBE, Directeur du Laboratoire de Métallurgie Physique à Orsay. Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé à mon arrivée au Centre de Recherches Métallurgiques dont il avait la charge, pour les conseils éclairés qu'il m'a toujours prodigués et pour avoir bien voulu accepter la présidence de mon jury de thèse.

Mes remerciements vont aussi, respectivement à Monsieur le Professeur CIZERON, Directeur du Laboratoire des Matériaux Métalliques à Orsay, à Monsieur le Professeur PHILIBERT, Directeur du Laboratoire de Physique des Matériaux au C.N.R.S. de Bellevue, à Monsieur C. CRUSSARD, Directeur Scientifique à Péchiney-Ugine-Kuhlmann et à Monsieur D. ALTEMPOHL, Directeur Scientifique AluSuisse, Zurich, pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude et pour l'honneur qu'ils mont fait en participant au jury.

Monsieur G. WYON, Maître-Assistant à l'Ecole des Mines de Paris s'est constamment dévoué à ma formation scientifique, m'a initié à de délicates techniques de recherche et m'a fait profiter de sa longue expérience dans la poursuite quotidienne de ces recherches.Il a bien voulu accepter la tâche ingrate de corriger mon manuscrit et je le prie d'accepter ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis heureux de remercier Monsieur P. AVENAS, Directeur du Centre de Mise en Forme des Matériaux et mes camarades de thèse à l'Ecole des Mines de Paris pour l'amical concours qu'ils m'ont apporté à maintes reprises.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur le Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique de Nantes et Monsieur LE MAITRE, Directeur du Département Technologie et Techniques de Production d'avoir bien voulu accepter l'impression de cette thèse.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

I. ETALEMENT SUPERFICIEL ET PENETRATION INTERGRANULAIRE DU GALLIUM DANS LE CAS DES POLYCRISTAUX D'ALUMINIUM. 16

I.1. Méthodes expérimentales 17

I.1.1. Préparation des échantillons

I.1.2. Préparation des surfaces

I.1.3. Mode opératoire permettant de déterminer la vitesse d'étalement superficiel du gallium liquide

I.2. Résultats obtenus 19

I.2.1. Cas des échantillons simplement polis éleclytiquement

I.2.1.1. Détermination de la vitesse d'étalement 19

I.2.1.2. Observations micrographiques d'étalement superficiel 21

I.2.2. Cas des échantillons polis et oxydés thermiquement 23

I.2.2.1. Détermination de la vitesse moyenne d'étalement 23

I.2.2.2. Aspect micrographique de l'étalement du film liquide 25

I.3. Discussion des résultats 26

I.3.1. Cas des éprouvettes simplement polies électrolytiquement 28

I.3.2. Cas des éprouvettes polies et oxydées thermiquement 29

I.3.3. Relation entre l'étalement superficiel et la pénétration intergranulaire d'un film liquide 30

I.4. Conclusions 33

II. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DIFFUSION VOLUMIQUE DU GALLIUM A PARTIR DE LA SURFACE DE CRISTAUX D'ALUMINIUM ET DES INTERFACES ENTRE CRISTAUX SUR LES FACIES SUPERFICIELS ET INTERGRANULAIRES. 35

II.1. Méthodes expérimentales 36

II.1.1. Préparation des surfaces

II.1.2. Mise en place de la couche initiale de gallium liquide superficiel 37

II.1.3. Les traitements de diffusion volumique du gallium 37

II.1.4. Méthode utilisée pour l'examen du faciès des surfaces intergranulaires 37

II.2. Résultats obtenus : formation de cavités superficielles et intergranulaires 39

II.2.1. Morphologie des cavités observées 39

II.2.1.1. Cas des cavités superficielles 39

II.2.1.2. Cas des cavités intergranulaires 41

II.2.2. Conditions thermiques d'apparition des cavités 43

II.2.2.1. Cas des cavités superficielles 43

II.2.2.2. Cas des cavités intergranulaires 45

II.3. Discussion des résultats 46

II.3.1. Cas des cavités superficielles

II.3.1.1. Les cavités ne sont pas des "figures de corrosion" 46

II.3.1.2. Les cavités sont plutôt des "figures thermiques" 48

II.3.2. Cas des cavités intergranulaires 50

II.3.2.1. Condition de formation des cavités 50

II.3.2.2. Répartition des cavités 55

II.4. Conclusions 56

III. FRAGILITE TRANSITOIRE ET ACCROISSEMENT DE DUCTILITE DE L'ALLIAGE Al-Fe A 0,03 % FER. 57

III.1. Mode opératoire 60

III.1.1. Préparation des éprouvettes 60

III.1.2. Dépôt de gallium liquide 60

III.1.3. Essais de traction 61

III.1.4. Définition des caractéristiques mécaniques étudiées.

III.2. Résultats obtenus 63

III.2.1. Isotropie des propriété mécaniques de l'aluminium fortement laminé 63

III.2.2. Absorption du gallium liquide à 50°C dans l'aluminium laminé de 85 % 65

III.2.3. Evolution des propriétés mécaniques après la pénétration du gallium dans l'aluminium laminé de 85 % 67

III.2.3.1. Rôle de la quantité de gallium absorbée à 50°C 69

III.2.3.2. Rôle du temps de maintien à 50°C 75

III.2.3.3. Rôle de la température de maintien 77

III.2.4. Rôle de l'état structural des échantillons avant la pénétration intergranulaire du gallium liquide 79

III.2.4.1. Rôle du taux global de laminage 81

III.2.4.2. Rôle de l'état initial du matériau 83

III.2.5. Etude structurale des échantillons 84

III.2.5.1. Examens au microscope optique 85

III.2.5.2. Examens au microscope électronique 89

III.2.6. Etude micrographique de la déformation 93

III.2.6.1. Echantillons obtenus par un laminage de 85 % 93

III.2.6.2. Cas des échantillons laminés de 42 % 94

III.3. Interprétation des résultats 94
III.3.1. Absorption du gallium liquie à 50°C 95
III.3.2. Fragilité transitoire des échantillons imprégnés par un gallium à 50°C 96
III.3.3. Transition de l'état fragile à l'état ductile 98
III.3.4. Etat ductile 99
III.3.4.1. Rôle de la taille des cristallites 100
III.3.4.2. Rôle de la quantité de gallium introduite 101
III.3.4.3. Rôle du temps de maintien à 50°C pour une quantité de gallium donnée 101
III.3.4.4. Rôle de la température de maintien pour une quantité de gallium donnée 105

III.4. Conclusions 105

IV. SUPERPLASTICITE D'UN ALLIAGE Al-Ti A 0,26 % Ti LAMINE APRES PENETRATION PAR DU GALLIUM A 50°C. 108

IV.1. Mode opératoire 111
IV.1.1. Préparation des échantillons
IV.1.2. Dépôt du gallium liquide
IV.1.3. Traction des éprouvettes

IV.2. Résultats obtenus 111
IV.2.1. Caractéristiques mécaniques en traction 112
IV.2.1.1. Etat ductile, caractérisation du comportement mécanique 117
IV.2.1.2. Etat fragile, influence de la vitesse de traction sur la période de fragilisation transitoire 126

IV.2.2. Etudes des processus de déformation à 50°C 127
IV.2.2.1. Etude par la microscopie optique 130
IV.2.2.2. Etude au microscope électronique à balayage 133
IV.2.2.3. Etude par les rayons X 133

IV.2.3. Etude de la structure par la microscopie électronique 135
IV.2.3.1. Microscopie électronique à 100 KV 137
IV.2.3.2. Microscopie électronique à 1 MV 142

IV.2.4. Récupération des caractéristiques initiales 147

IV.2.5. Etude de matériau dont l'état initial est différent 152
IV.2.5.1. Cas particulier du laminage unidirectionnel 152
IV.2.5.2. Cas particulier d'un composite Al-Al_2O_3 158

IV.3. Discussion des résultats 160

IV.4. Conclusions du chapitre 168

CONCLUSIONS 170

BIBLIOGRAPHIE 174

INTRODUCTION

L'utilisation des métaux liquides pour des traitements de surface, tels que l'étamage, la galvanisation et l'aluminiage, comme lubrifiants aux températures élevées (cas du gallium liquide) et surtout comme fluide caloporteur dans l'industrie nucléaire (Na, K, Li) nécessite l'étude de l'action des métaux liquides sur des alliages solides. En effet, on constate souvent soit une corrosion accentuée, soit un abaissement parfois considérable de la ductilité des alliages solides, ce qui limite leur emploi en présence de métaux liquides.

D'une manière très générale, la mise en contact d'un métal solide avec un métal liquide peut entraîner l'un ou plusieurs des phénomènes suivants :

- simple dissolution du solide dans le liquide,
- dissolution avec formation de composés intermétalliques,
- étalement superficiel du liquide sur la surface,
- pénétration intergranulaire du film liquide.

En ce qui concerne les phénomènes de corrosion (dissolution dans le liquide ou formation de composés intermétalliques avec ou sans dissolution dans le liquide) le diagramme d'équilibre des métaux en présence permet de prévoir les réactions possibles entre un métal liquide et un solide métallique :

- lorsque la solubilité du solide dans le liquide est faible, la corrosion doit être peu importante ;

- lorsque le diagramme montre la présence de composés définis ou de solutions solides, la réaction du liquide sur le solide peut se traduire par la formation de certaines des phases possibles. La mise en présence du liquide et du solide provoque alors soit une expansion du solide due à la formation des solutions solides ou de composés définis, soit une diminution du volume par dissolution d'une partie du solide dans le bain liquide ;

- la diffusion des atomes du métal liquide vers le solide ou vice-versa doit être d'autant plus importante que la solubilité dans le solide est plus grande et que la température est plus élevée. Le phénomène est alors régis par les lois de la diffusion volumique.

Par contre, le diagramme d'équilibre ne permet de prévoir ni l'étalement superficiel, ni la pénétration intergranulaire du film liquide constatés dans le cas des couples aluminium-gallium liquide (1-7), zinc-étain liquide (8, 9), cuivre-biomuth liquide (10),etc. De même la dispersion spontanée d'étain en présence de gallium liquide (cas d'un couple ayant une très faible solubilité mutuelle) ne peut être expliquée qu'en faisant appel aux données physico-chimiques et thermodynamiques du système (9, 11, 12).

En ce qui concerne l'étalement superficiel d'un film du métal liquide sur un solide métallique, les études sont peu nombreuses. Selon Rehbnider et ses collaborateurs (8, 9) qui ont étudié le comportement du mercure et du gallium sur le zinc, cet étalement dépend essentiellement de la valeur des tensions interfaciales et superficielles. Lorsque l'étalement superficiel du film liquide conduit à l'abaissement de l'énergie d'origine superficielle, il peut être extrêmement rapide : la force motrice engendrant l'étalement d'un film liquide L sur un solide S est alors définie par un paramètre :

$$\Delta F = \gamma_S - (\gamma_{S-L} + \gamma_L) \geq 0 \qquad (1)$$

γ_S : tension superficielle du solide
γ_L : tension superficielle du liquide
γ_{S-L} :tension interfaciale entre le solide et le liquide

Lorsque $\Delta F < 0$, l'étalement superficiel du film liquide n'est pas favorable. Dans un tel couple, l'étalement est régi par la température et procède par simple migration atomique sur la surface. Ainsi l'étalement du mercure sur le zinc ($\Delta F > 0$) est beaucoup plus rapide que celui du gallium sur le zinc ($\Delta F < 0$)(9).

En ce qui concerne la pénétration intergranulaire, les tensions interfaciales conditionnent la cinétique de la formation d'un film liquide intergranulaire. Les lois de la pénétration intergranulaire en fonction des énergies interfaciales γ_J du joint de grain et γ_{S-L} de l'interface solide liquide peuvent être classées de la manière suivante :

- si $\gamma_J >> 2\gamma_{S-L}$ il y a mouillage et la pénétration intergranulaire est proportionnelle au temps ($x = Kt$). On observe, même en l'absence de contraintes, un envahissement du joint par un film liquide. Il a été mise en évidence par exemple pour les couples Cu-Bi (10) ou Ni-Bi (11, 12).

- Si $\gamma_J < 2\gamma_{SL}$ il n'y a pas de mouillage et la cinétique de pénétration obéit à la loi $x^2 = Kt$ différente de la loi classique de la diffusion intergranulaire en $t^{1/4}$. Cette pénétration est appelée "pénétration intergranulaire" et se rencontre pour les systèmes Nb-Li (13), Ni-Bi (11, 12) et Aℓ-Ga (1, 3, 4, 7).

Les lois de la pénétration intergranulaire sont évidemment régies par la température et il est possible de passer d'un mécanisme basé sur le mouillage à basses températures à un mécanisme de pénétration intergranulaire à hautes températures (11,12). En effet, à chaque température il est raisonnable de penser qu'il y a superposition des trois phénomènes suivants dont l'un peut devenir important dans certaines conditions expérimentales.

- l'adsorption au niveau du joint résultant de l'interaction entre l'élément diffusant et le joint (9) ;
- la diffusion intergranulaire sur une largeur δ du joint (11).
- la diffusion volumique des atomes constituant la phase liquide à partir des joints (14, 15).

Ces phénomènes ont une grande importance en pratique puisqu'ils conditionnent l'existence ou l'absence de la fragilisation intergranulaire. Les études antérieures relatives à la pénétration intergranulaire d'un film liquide laissent supposer que cette pénétration peut se manifester,

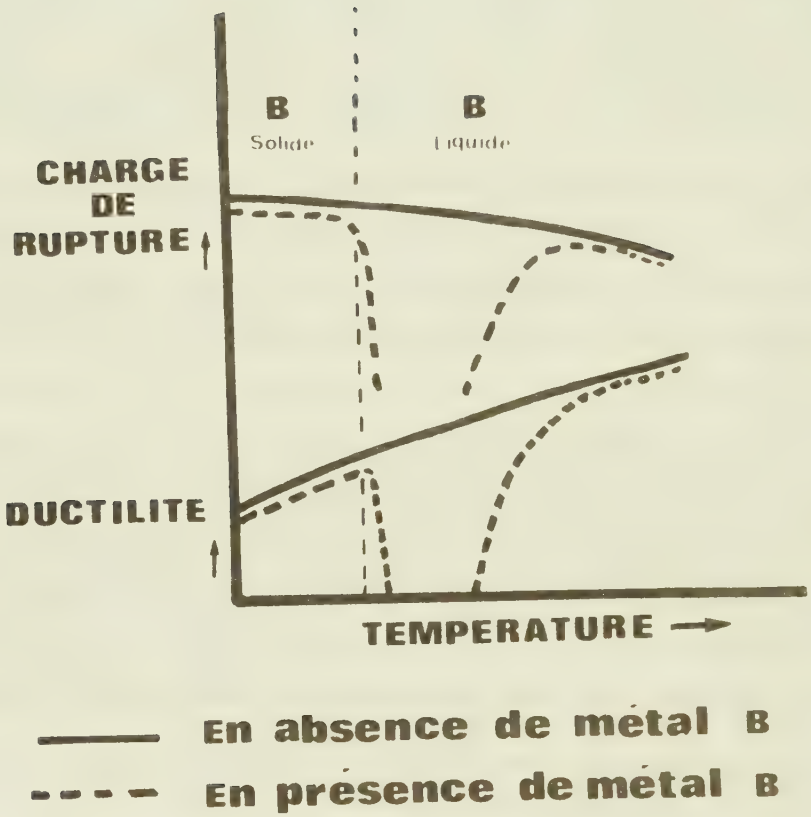


FIG.1. Comportement en traction d'un solide métallique en présence ou en absence d'un métal liquide fragilisant en fonction de la température (représentation schématique).

- soit par la dissolution de la matrice solide dans le liquide en pointe de la pénétration suivie de l'élimination des atomes en excès par diffusion vers la phase liquide superficielle ;
- soit par un mécanisme de diffusion intergranulaire pur ;
- soit par l'adsorption au niveau des joints, l'absorption modifiant la cinétique ultérieure de la pénétration intergranulaire.

Pour le couple Al solide-Ga liquide, aucune étude concernant l'étalement superficiel du film liquide n'a été publiée. Par contre, la pénétration intergranulaire du gallium dans l'aluminium, constatée d'abord par Elbaum (1), a fait l'objet d'un nombre important de publications (3,4,7,33). Les principaux faits suivants ont été mis en évidence :

- la pénétration intergranulaire du gallium liquide dans l'aluminium suit une loi de la forme $x = Kt^{1/2}$ reliant la distance x de la pénétration intergranulaire au temps de contact avec le gallium liquide (3,4,7) ;
- la pénétration intergranulaire passe par un maximum entre 30 et 50°C, par ailleurs pour des températures supérieures à 150°C, la fragilisation intergranulaire devient quasi nulle (33) ;
- la formation du film intergranulaire serait précédée par l'absorption du gallium au niveau du joint. Cette conclusion est cependant indirecte, car il est assez difficile de déceler le tout premier stade de la pénétration intergranulaire en présence d'un dépôt de gallium liquide.

En ce qui concerne les autres modes de fragilisation par les métaux liquides, la présence d'un métal liquide provoque dans certains solides métalliques l'abaissement des propriétés mécaniques (16-29) sans que l'on constate la formation d'une phase liquide intergranulaire. Ce phénomène dit "Liquid Metal Embrittlement (L M E)" par les anglo-saxons dépend principalement de la température (Figure 1). Ce type de fragilité a été mis en évidence pour la première fois en 1914 (19) sur le laiton β en présence de mercure liquide. Le nombre de cas de fragilisation par les métaux liquides n'a cessé d'augmenter depuis (Tableau I).

Notons cependant que pour un couple métal-métal liquide, cette fragilisation n'apparaît que dans certaines conditions et les paramètres à prendre en considération sont assez nombreux. Parmi ceux-ci nous citons :

- la température,
- la teneur en impuretés du solide ou du liquide,
- la taille des grains,
- la contrainte appliquée et le mode de sollicitation,
- la vitesse de déformation.

On constate de plus que les ruptures observées peuvent être transgranulaires ou intergranulaires selon les conditions expérimentales.

Dans le cas général, les phénomènes conduisant à cette fragilisation restent encore mal connus et controversés à cause de la superposition de plusieurs mécanismes variables d'un couple à l'autre. Bien que les théories émises semblent différentes dans le détail, toutes supposent au départ une absorption initiale des atomes du métal liquide proposée d'abord par Rehbinder (9). Cette adsorption qui diminue l'énergie de surface vraie des métaux, abaisse donc la contrainte nécessaire pour propager une fissure, puisque ces grandeurs sont proportionnelles entre elles (30). Selon Rehbinder (9) l'abaissement des caractéristiques mécaniques en présence de certains liquides est un phénomène purement physique, la corrosion (mise en solution dans le liquide ou la formation de composés définis) ne semble pas jouer un rôle quelconque. Aussi la dispersion spontanée de l'étain dans le gallium liquide se manifeste aussi bien dans le gallium pur que dans le gallium saturé avec l'étain (16,17,18). La dispersion spontanée d'un solide dans un liquide est thermodynamiquement favorable à condition que

$$\gamma_{\text{solide-liquide}} < 10\text{-}15 \quad KT/\delta_m 2 \qquad (2)$$

où δ_m est la taille de particules colloïdales.

A la température ambiante on a :

$$\gamma_{\text{solide-liquide}} < 0{,}5 \times 10^{-12}/\delta_m 2 \quad \text{ergs/cm}^{-2} \qquad (3)$$

TABLEAU I - Couples fragilisants remis à jour après Kamdar (28) et Shunk et Wenke (29)

Solide \ Liquide	C_s	Na	Li	Ga	Cd	In	Pb	Sn	Tℓ	Bi	Cu	Ha	Sb
Aℓ				X	X	X		X				X	
Zn				X			X	X				X	
Cd	X			X				X					
Fe											X		
Ge				X	X	X	X	X	X	X			
Ni			X				X					X	
Sn				X								X	
Ag			X	X								X	
Bi												X	
Cu		X	X				X			X		X	

La dispersion spontanée en particules colloïdales de 10^{-6}cm est ainsi favorisée lorsque $\gamma_{solide-liquide}$ est seulement de quelques ergs cm^{-2}.

Le problème fondamental qui se pose actuellement est de prévoir les couples fragilisants à partir des données physico-chimiques et thermodynamiques. Les travaux récents de Westwood (24,25,26) et de Kamdar (27,28), suggèrent qu'un solide a toutes les chances d'être fragilisé par un métal liquide lorsque leurs électro négativités sont peu différentes (0,1 à 0,2 sur l'échelle de Pauling). Cependant il existe des couples aussi bien fragilisants (Ni-Li, Aℓ- Hg par exemple) que non fragilisants (Cd-Hg, Fe-Hg) qui ne répondent pas à ce critère proposé par Kamdar et par Westwood.

Dans le cas du couple Aℓ solide-Ga liquide, la fragilisation intergranulaire de l'aluminium qui se manifeste entre 30 et 150°C (3,4,33) débute par la pénétration intergranulaire du gallium liquide sur une petite longueur du joint. Cette pénétration provoque la décohésion partielle des joints et accélère la propagation de fissures intergranulaires. Les échantillons d'aluminium se rompent alors sous de faibles charges (3,4,71). La fragilisation des échantillons comportant un film liquide intergranulaire du gallium ne peut être supprimée que par des traitements de recuit à des températures supérieures à 200°C ; traitements qui aboutissent à l'élimination du film liquide intergranulaire et à son remplacement par une solution solide Aℓ-Ga contenant au maximum 20 % en poids de gallium à l'ambiante (31). Cependant la formation de cette solution solide peut entraîner la création de cavités intergranulaires (32,33) pouvant amorcer des fissures et provoquer la rupture intempestive des échantillons ayant subi le traitement de recuit.

La fragilisation de l'aluminium par le gallium a, par ailleurs, été employée pour étudier soit des précipités intergranulaires, soit des cavités intergranulaires (34-37), mais le phénomène de rupture en fonction de la taille des grains et de la quantité de gallium absorbée n'a pas été étudié jusqu'à maintenant. Une telle étude était cependant souhaitable. En effet, l'existence d'un nombre de joints,d'autant plus important que la

structure est à grain fin, doit favoriser l'absorption de quantités importantes de gallium à 50°C. En revanche, pour une quantité de gallium introduite donnée, la masse de gallium présente par unité de surface de joint doit être plus faible dans une structure à grain fin, ce qui doit permettre d'aboutir à la formation d'une solution solide Aℓ-Ga intercristalline aux températures proches de la température ambiante. On évite alors la formation de cavités intergranulaires et une recristallisation à plus gros grains, phénomènes qui ont lieu lorsque l'élimination du film liquide a lieu à des températures supérieures à 200°C. La conversion du film liquide en une solution solide conduit donc à la formation d'une très fine structure biphasée dans laquelle les petits cristaux d'aluminium sont entourés par une phase à bas point de fusion. Une telle structure se rapproche de celle des matériaux superplastiques (38-42). La formation in-situ d'un film de solution liquide riche en gallium en une couche de solution solide, peut donc modifier radicalement le comportement des matériaux dont la fragilité extrême fait place à une véritable superplasticité (70-74).

En ce qui concerne la superplasticité, ce terme est applicable aux matériaux susceptibles de subir des déformations considérables de 500 à 2000 % (ε = 5 à 20) avant la rupture, tandis que la plasticité habituelle ne permet que des déformations maximales de 100 % (ε = 1). Par leur forte ductilité sous de faibles contraintes, les matériaux superplastiques intéressent l'industrie puisque leur mise en forme peut être réalisée en utilisant les techniques employées dans le cas des polymères (44,45). Bien que plus d'une cinquantaine d'alliages superplastiques aient été découverts (Tableau II), le problème majeur réside dans les conditions d'obtention du comportement superplastique de ces alliages, lesquelles sont rigoureuses, voire critiques.

TABLEAU II. Alliage superplastique à grains fins d'après Baudelet (45).

Alliages (% en poids)	% élongation	m	Température °C
Aluminium/33 Cu	500	0,4-0,9	445-530
/17 Cu	600		400
/11,7 Si		0,5	550
/12 Si/4 Cu		0,4	500
Argent /28 Cu	500		675
Bismuth /44 Sn	1500		20-30
Cadmium /27 Zn	350	0,5	20-30
Chrome /27,5 Co	160		1230
/24 Ru	120		1260
Cobalt /10 Al		0,3	1200
	850		1000
Cuivre /10-20 Mg	250		700
/10-12 Al	500	0,5	540
/40 Zn	450		900
Etain /1 Bi	500	0,5	20-30
/5 Bi	1000	0,7	20-30
Fer			
aciers/bas carbone	350		725-900
/IN 744 X	500-1000	0,5-0,6	980
Magnésium /33,5 AL	2000	0,8	350-400
/30,7 Cu	250		450
/23 Ni			450-475
/0,5 Zr		0,3	500
/6 Zn/0,5Zr	1000	0,5	270-300
Nickel /39Cr/10Fe/1,75Ti/1 Al	225		820
/39Cr/ 8Fe/2 Ti/1 Al	1000	0,5	900
/39Cr/ 8Fe/2 Ti/1 Al	1000	0,5	980
/38Cr/14Fe/1,75Ti/1 Al	1000	0,5	980
IN-100		0,5	1000
Plomb /38Sn	1500-2000	0,5-0,7	20-70
/Sn différentes compositions	500	0,5	20-70
/composite	300	0,5	20-30
/17,4 Cd	350	0,5-0,6	100
/5 Cd		0,35	50
/Tl différentes compositions	400		20-30
Plutonium β	650	0,3	180

Titane IMI 318/6 Al/4V	1000	0,9	900-980
IMI 317/5 Al/2,5 Sn	500	0,7	1000
IMI 679/11Sn/2,25 Al/1 Mo/ 5Zr/0,25 Si	500		800
Tungstène /22-33 Re	300	0,3	1800-2000
Zinc /Commercial	200-400	0,2-0,4	20-75
/0,2 Al	465	0,72	20-30
/0,4 Al	500	0,4	20-30
/5,0 Al	500	0,5	285
/22,0 Al	500-1500	0,5	260
/40,0 Al		0,45	250
Zirconium /Zircaloy 4	250	0,5	900

En ce qui concerne les alliages superplastiques d'aluminium indiqués dans le Tableau II, notons qu'ils sont superplastiques aux alentours de 400-500°C, ce qui est un sérieux handicap pour leurs applications industrielles. Récemment, un alliage d'aluminium à 6 % de cuivre et quelques affinants de grains a été industrialisé en Angleterre par Tube Investment et British Aluminium sous le nom "Supral 150".

Des divers travaux publiés (38-69), il ressort que le comportement superplastique est observé si :

- la structure est à grains très fins ($d \sim 1$ à 2μ),
- l'alliage est biphasé et la composition est souvent proche de celle qui correspond à une structure eutectique ou eutectoïde,
- la température de déformation est proche de celle de la réaction invariante tout en étant légèrement inférieur,
- la sensibilité à la vitesse de déformation est grande (Figure 2), celle-ci est caractérisée par l'exposant m de la relation $\sigma = K\dot{\varepsilon}^m$; σ étant la contrainte d'écoulement à une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ (m est appelé le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation),
- la vitesse de déformation correspond à une forte valeur de m qui est régi par la vitesse de déformation et de la température (46, 47, 48).

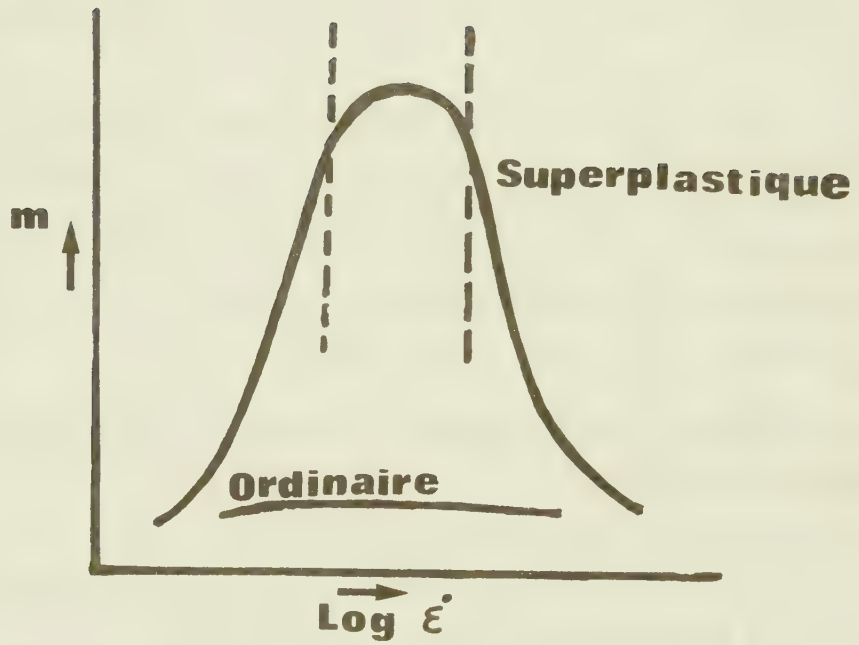


FIG.2. Représentation schématique de l'influence de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ sur la valeur du coefficient m de la sensibilité à la vitesse de déformation.

En ce qui concerne les mécanismes avancés pour expliquer la superplasticité, ils sont nombreux et peuvent être classés en 4 catégories (39,41, 43) :

- les mécanismes basés sur la "métastabilité" de l'alliage, envisagés d'abord par Konobeyevskii (49) et repris ensuite par Presnyakov (50,51) s'appuient sur le fait qu'un alliage eutectique ou eutectoïde dans l'état trempé, se trouve momentanément dans un état hors équilibre thermodynamique. Durant la traction, la contrainte facilite le rejet des atomes du soluté en excès dans chaque phase et favorise la formation des phases thermodynamiquement stables. La diffusion des atomes de solutés s'effectue parallèlement à la direction de la contrainte appliquée et engendre donc un transport de matière, ce qui réduit la distorsion du réseau et facilite la poursuite de la déformation sous de faibles contraintes.

Bien que ce mécanisme soit très séduisant à première vue, il est difficile de montrer l'existence de la métastabilité au moment de la traction et d'expliquer le comportement superplastique des alliages ne présentant pas de traces de métastabilité (52,53,54).

- le mécanisme d'écoulement visqueux proposé par Avery et Backofen (46,47) fait appel à la montée des dislocations au sein des cristaux et à la diffusion des lacunes sous l'effet des contraintes appliquées, Nabarro (55) et Herring (56). Cependant Alden (52,53,54) et Heyden (57,58) ont montré que les vitesses de déformations théoriques basées sur cette hypothèse sont plus faibles que celles constatées expérimentalement.

- le mécanisme de glissement intergranulaire formulé par Alden (52,53,54) est basé sur les observations expérimentales de glissement visqueux intergranulaire dans le cas des alliages Sn-Bi et Sn-Pb. Selon les auteurs, le glissement intergranulaire a lieu pour des vitesses de déformations élevées, tandis que le fluage visqueux intergranulaire reste dominant aux faibles vitesses. Il existe donc une vitesse critique correspondant à ce changement de mécanisme. Dans ce domaine, la contrainte pour la poursuite de la déformation diminue rapidement, ce qui aboutit à l'augmentation du coefficient m de sensibilité à la vitesse de déformation. Le mécanisme proposé reste encore phénoménologique et la déformation intergranulaire ne peut être poursuivie que par une redistribution de matière au niveau des joints de grains ou des frontières interphases.

- les mécanismes simultanés de glissement intergranulaire et de recristallisation proposés par Jonhson et al (59,60) s'appuient sur le fait que la déformation intercristalline doit être accommodée soit par la recristallisation, soit par la migration locale des joints. Cependant, les observations expérimentales de Fick et Rack (61) montrent l'absence de recristallisation durant la déformation superplastique de certains alliages.

En résumé, les observations expérimentales ne s'accordent pas toujours avec l'un ou l'autre des modèles de déformation proposés (45,57,52,60). Actuellement, on considère que plusieurs mécanismes (62-68) interviennent simultanément au cours d'une déformation superplastique, l'importance relative de chacun d'entre eux dépendant des conditions expérimentales. Le problème ne semble pas résolu. Il est fort probable que les expériences "in-situ" des matériaux superplastiques déformés dans le microscope électronique à haute tension (1 ou 3 Mev) permettent de mieux cerner ce problème (68,69).

Compte tenu des remarques précédentes notre travail est axé sur l'étude du couple Aℓ solide-Ga liquide et tout d'abord sur la détermination des paramètres physico-chimiques intervenant durant l'étalement et la pénétration intergranulaire du film liquide. Le rôle essentiel de la température sur l'étalement et sur la pénétration intergranulaire du film liquide sera donc examiné dans les deux premiers chapitres.

Ensuite, nous avons tenté de faire pénétrer des quantités assez importantes de gallium dans l'aluminium à grains fins sans provoquer une fragilisation excessive. Cette étude ainsi que celle des traitements thermiques capables de former "in-situ" une solution solide Aℓ-Ga intercristalline, donc de conduire à l'obtention d'une structure biphasée à grains fins, font l'objet des deux derniers chapitres. Les caractéristiques mécaniques des matériaux obtenus en fonction de la quantité globale de gallium introduite, de la taille des cristallites et des traitements thermiques et plus généralement de leur structure, feront l'objet de ce travail.

Nous avons donc adopté le plan général suivant :

P L A N

CHAPITRE I - Etalement superficiel et pénétration intergranulaire du gallium dans le cas des polycristaux d'aluminium.

CHAPITRE II - Etude de l'influence de la diffusion volumique du gallium, à partir de la surface des cristaux d'aluminium et des interfaces entre cristaux sur les faciès superficiels et intergranulaires.

CHAPITRE III - Fragilité transitoire et accroissement de ductilité de l'alliage Aℓ-Fe à 0,003 % en poids de fer.

CHAPITRE IV - Superplasticité d'un alliage Aℓ-Ti à 0,26% Ti laminé après pénétration du gallium à 50°C.

CONCLUSIONS.

CHAPITRE I

ETALEMENT SUPERFICIEL ET PENETRATION INTERGRANULAIRE DU GALLIUM DANS LE CAS DES POLYCRISTAUX D'ALUMINIUM

Lorsque un métal ou un alliage est mis en contact avec un métal ou un alliage liquide, on peut constater en plus de la pénétration intergranulaire éventuelle, un étalement du liquide à la surface des cristaux (8,9).

Afin de mieux comprendre l'étalement superficiel et pour déterminer s'il existe éventuellement un lien entre cet étalement et la pénétration intergranulaire, nous avons entrepris une étude de l'influence de la température et de l'état de surface de polycristaux d'aluminium mis en présence de gallium liquide. En ce qui concerne l'étalement superficiel du gallium liquide sur l'aluminium, l'influence de ces paramètres n'a pas été étudiée, seuls les systèmes Zn-Hg et Zn-Ga ont fait l'objet de publications (8,9).
Comme les valeurs des tensions superficielles et interfaciales contrôlent la vitesse d'étalement du film liquide, l'état des surfaces des cristaux et la température du système sont les paramètres principaux dont nous avons étudié l'influence dans le cas du gallium en présence d'aluminium.

I.1. METHODES EXPERIMENTALES.

I.1.1. Préparation des échantillons.

Pour cette étude nous avons utilisé des éprouvettes d'aluminium à gros grains de 0,5 à 1 cm^2 de surface. La préparation de ces échantillons a été réalisée par des traitements thermomécaniques à partir de largets d'aluminium filés à la presse dont la teneur en impuretés principales est la suivante :

Fer	Silicium	Cuivre
15.10^{-6}	2.10^{-6}	2.10^{-6}

Par une suite de laminages de 20 % à la température ambiante suivis de recuits durant 30 minutes à 450°C, nous avons obtenu des tôles de 2 mm d'épaisseur que nous avons découpées en échantillons de 30 x 20 mm. Un dernier recuit à 450°C, un écrouissage de 2 % par laminage et un recuit de 100 h à 640°C terminé par un refroidissement très lent au four, ont permis d'obtenir de gros cristaux dont les joints traversent toute l'épaisseur des éprouvettes. Le refroidissement final très lent a eu pour but de minimiser au maximum les contraintes internes et le nombre de lacunes thermiques en sursaturation dans les cristaux.

I.1.2. Préparation des surfaces.

Deux états de surface ont été choisis pour cette étude, selon que les échantillons étaient polis électrolytiquement ou oxydés thermiquement.

- Etat poli electrolytiquement. Le polissage a été réalisé dans le bain jacquet acéto-perchlorique (333 cc de $Clo_4 H$ et 666 cc d'anhydride acétique) à la température de 10°C sous une tension de 22 v. Après ce polissage, les éprouvettes emportent une couche superficielle d'alumine dont l'épaisseur n'excède pas 10 à 20 Å (75).

- Etat poli et oxydé thermiquement. Après le polissage électrolytique, les échantillons sont portés durant 2 h à 640°C dans un four à air et refroidistrès lentement. On obtient ainsi une couche superficielle d'alumine cristallisée dont l'épaisseur est de quelques centaines d'angströns (76,77). La présence de cet oxyde est d'ailleurs bien mise en évidence par la formation de "figures thermiques" à l'interface métal-oxyde superficiel durant le refroidissement final (78).

I.1.3. Mode opératoire permettant de déterminer la vitesse moyenne d'étalement superficiel du gallium liquide.

Il convient tout d'abord de préciser que nous n'avions en vue que l'obtention des résultats comparatifs. La méthode utilisée est donc assez simple, mais ne permet pas de fournir des indications quantitatives absolues : la loi d'étalement en fonction du temps n'a, par exemple, pas été étudiée.

Afin de déterminer une vitesse moyenne d'étalement superficiel, les échantillons sont d'abord suspendus verticalement au-dessus d'une masse suffisante de gallium liquide. L'ensemble est ensuite porté dans une enceinte thermostatique régulée à $\pm$ 2°C et le contact entre la base de l'éprouvette et le gallium n'est établi qu'après l'homogénisation complète de la température du système (*).

---

* Note. Le contact entre le bas des éprouvettes et le bain liquide est facilité par le dépôt préliminaire d'une très faible quantité de gallium sur la tranche inférieure des échantillons.

Pour la mesure de l'étalement, l'échantillon est retiré et l'avancement du film liquide par rapport à la source est déterminé sur les deux faces à ± 0,5 mm près, l'imprécision étant due essentiellement aux inégalités d'avance du front liquide.

Selon l'état de la surface initiale, nous avons constaté, comme nous le verrons plus loin, que la vitesse d'étalement peut être très fortement modifiée. Nous avons donc choisi arbitrairement deux modes de mesure de la vitesse moyenne d'étalement :

-*avec les échantillons simplement polis électrolytiquement*, on détermine le temps nécessaire pour que le front liquide avancede 2,5 cm ;

-*avec les échantillons polis et oxydés thermiquement*, la vitesse d'étalement pouvant être 60 à 100 fois plus rapide, nous avons choisi un temps de contact de 60 minutes pour mesurer l'avancement du front liquide. Bien entendu dans le cas de ces échantillons, la tranche inférieure de l'éprouvette est initialement libérée de sa couche d'oxyde protectrice par simple grattage avant la mise en contact avec le bain de gallium.

I.2. RESULTATS OBTENUS.

Aussi bien sur les échantillons simplement polis que sur ceux polis et oxydés thermiquement, nous avons étudié l'influence sur la vitesse moyenne d'étalement :

- d'une part de la température,
- d'autre part de la présence des joints de grains.

Pour chaque état de surface, une étude par microscopie optique a permis de préciser les modes de l'étalement superficiel.

I.2.1. Cas des échantillons simplement polis électrolytiquement.

I.2.1.1. Détermination de la vitesse moyenne d'étalement.

Nous avons trouvé que la vitesse moyenne d'étalement, mesurée sur une distance de 2,5 cm, augmente fortement avec la température dans l'intervalle 50-150°C, puis décroît brusquement pour s'annuler pratiquement vers 200°C.

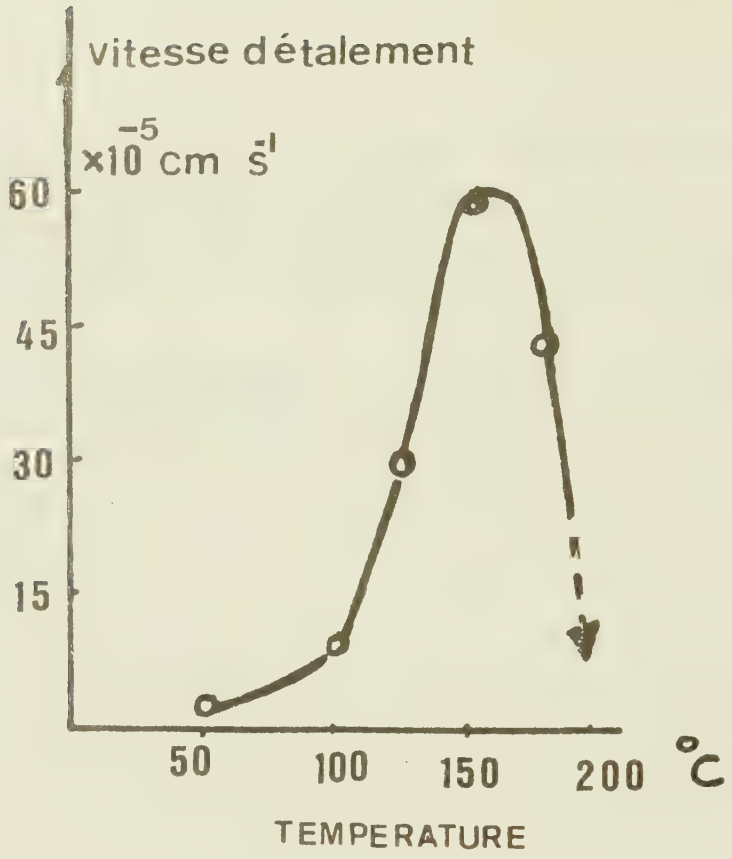


FIG.3. *Variation de la vitesse d'étalement superficiel du gallium liquide en fonction de la température sur un échantillon d'aluminium simplement poli (Tableau III)*

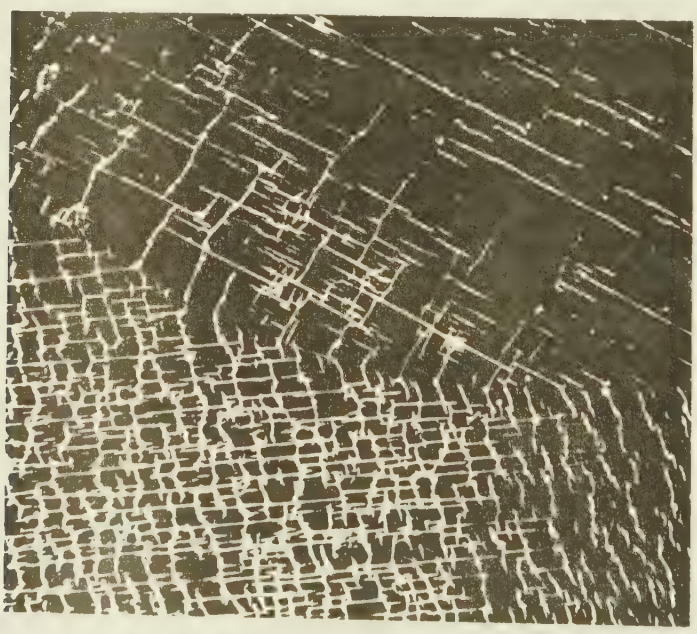


FIG.4. *Etalement superficiel du gallium liquide à 50°C sur un cristal d'aluminium poli : l'étalement procède par formation de canaux* (**X 100**)

Les valeurs trouvées dans le cas d'échantillons polycristallins à grains de 0,8 à 1 cm^2, sont rassemblés sur la Figure 3 et dans le tableau suivant :

TABLEAU III

TEMPERATURE en °C	Temps mis pour progresser de 2,5cm en 10^3s		Vitesse moyenne d'étalement en 10^{-5}cm S^{-1}	
	MAXI	MINI	MINI	MAXI
50	160	80	1,6	3,2
75	80	50	3,2	5
100	40	25	6,2	10
125	9	8	27	31
150	4,5	4	55	62
170	5,5	4,5	45	55
180	6	5,5	42	45
200*	-	-	-	-

* à 200°C l'avance du front est négligeable.

Il est assez frappant de constater la grande dispersion des résultats lorsque la température est inférieure ou égale à 100°C. Afin de comprendre cette dispersion nous avons donc entrepris une étude à l'aide du microscope optique.

I.2.1.2. Observations micrographiques de l'étalement superficiel.

Ces observations ont pu mettre en évidence les phénomènes suivants :

a) *pour des températures comprises entre 50 et 100°C environ,* la progression du film liquide ne s'effectue pas selon un front bien défini. Depuis la source du gallium se développent des "canaux", voies préférentielles par lesquelles chemine le film liquide à la surface des cristaux (Figure 4). La position de ces canaux est bien fixée, mais certains d'entre eux

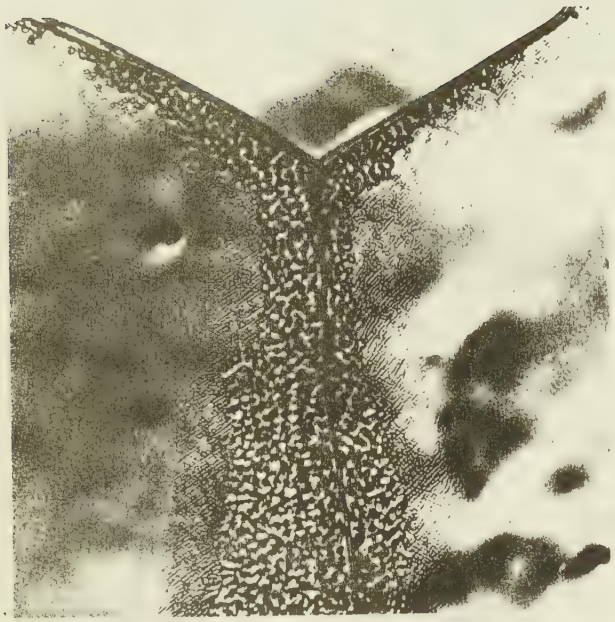


FIG.5. Etalement superficiel du gallium liquide à 100°C sur une éprouvette d'aluminium polie: l'étalement se produit à partir des joints (**X 75**)

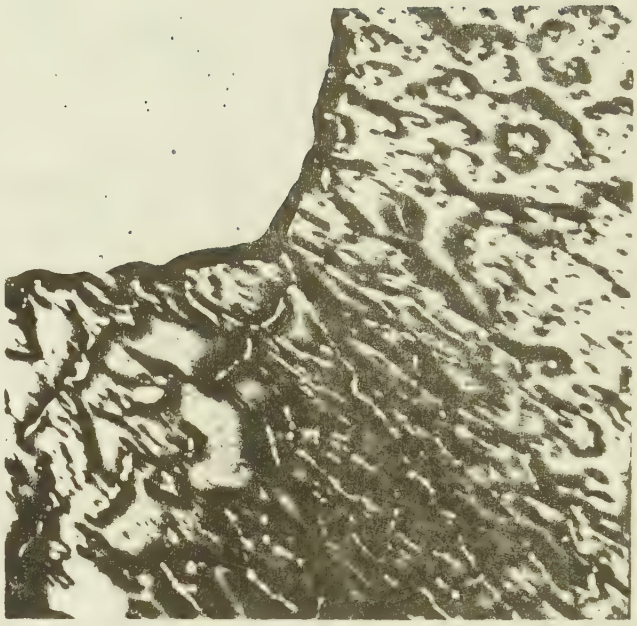


FIG.7. Etalement superficiel à 150°C sur une éprouvette d'aluminium polie: noter l'absence de canaux, constatés par contre à 50°C (**X100**)

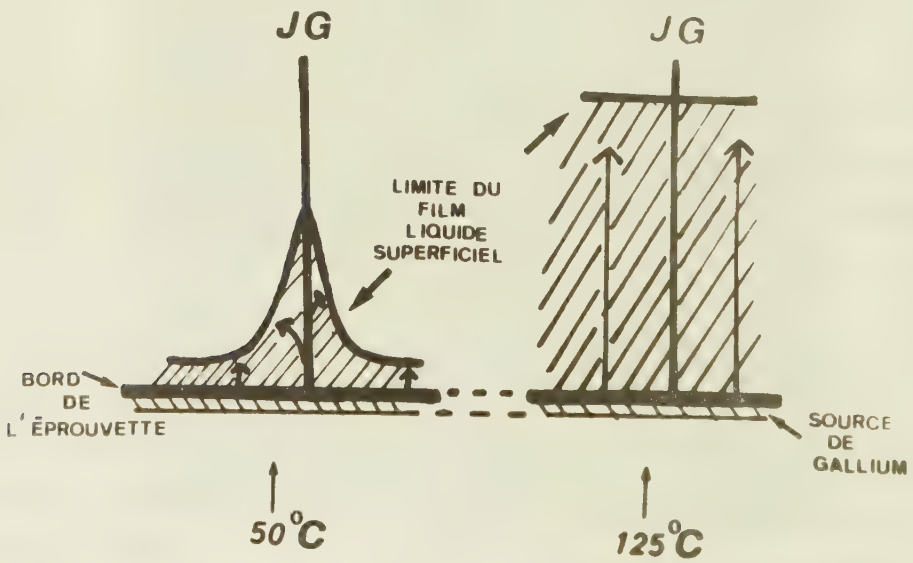


FIG.6. Représentation schématique de l'influence des joints sur l'étalement superficiel du gallium liquide.

peuvent être momentanément rompus et non alimentés. L'orientation cristalline joue d'ailleurs un rôle sur l'orientation générale des canaux (sans que nous ayons tenté d'étudier les relations cristallographiques éventuelles) et sur la vitesse d'étalement dans une direction donnée.

Dans cette gamme de températures (50 à 100°C), les joints de grains sont des voies préférentielles pour la migration du film liquide (Figure 5). Chaque intersection du joint avec la surface agit alors comme une "source secondaire" du gallium en avant du front limitant l'étalement superficiel proprement dit (Figure 6).

b) *pour des températures comprises entre 100 et 160°C environ*, les "canaux" qui assurent la propagation du liquide à la surface des cristaux s'élargissent et la totalité de la surface atteinte par un front liquide est recouverte. La propagation du liquide devient donc plus homogène et le front plus net. Dans cet intervalle de températures, la vitesse d'étalement à la surface des cristaux augmente fortement, mais on constate que les joints de grains sont de moins en moins des voies préférentielles pour la propagation du liquide (Figure 7).

c) *pour des températures supérieures à 160°C*, les examens micrographiques n'apportent aucune information supplémentaire. Le front liquide est continu et bien rectiligne, ce qui semble indiquer une faible influence de l'orientation des cristaux, et les joints de grains ne jouent plus aucun rôle préférentiel. Nous avons vu par ailleurs que l'étalement n'existe pratiquement pas dès que la température atteint 200°C.

I.2.2. Cas des échantillons polis et oxydés thermiquement.

I.2.2.1. Détermination de la vitesse moyenne d'étalement.

Dans ce cas la vitesse d'étalement est extrêmement rapide dès 50°C et croît légèrement dans l'intervalle 50-150°C. Comme dans le cas des échantillons simplement polis, la vitesse d'étalement diminue brusquement à partir de 150°C et s'annule vers 250°C. Les valeurs obtenues à partir des distances de propagation du front en 1 h, sont rassemblées sur la Figure 8 et dans le tableau suivant.

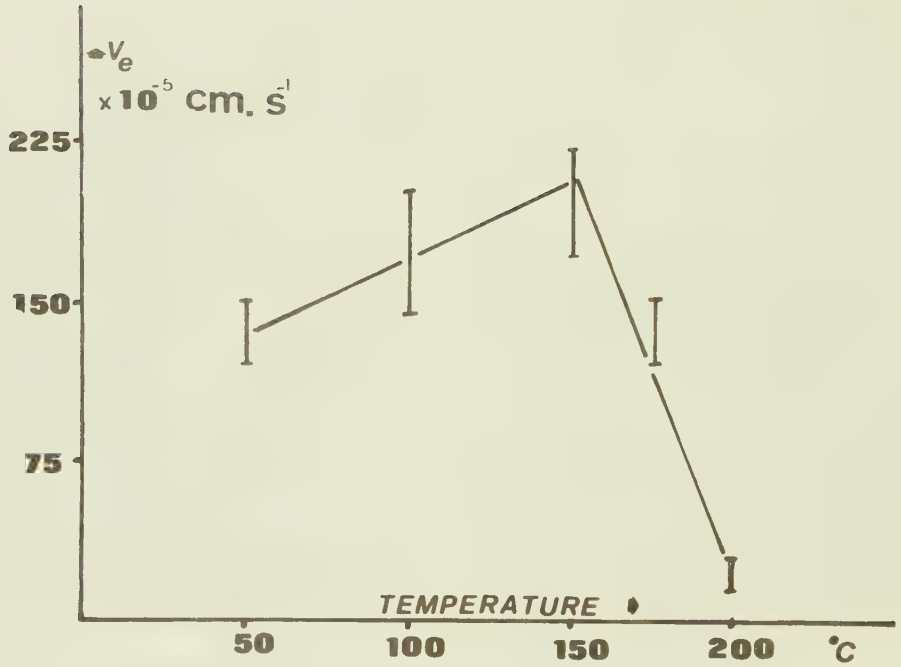


FIG.8. *Etalement superficiel du gallium en fonction de la température sur une éprouvette d'aluminium polie et oxydée thermiquement à 600°C (Tableau IV)*

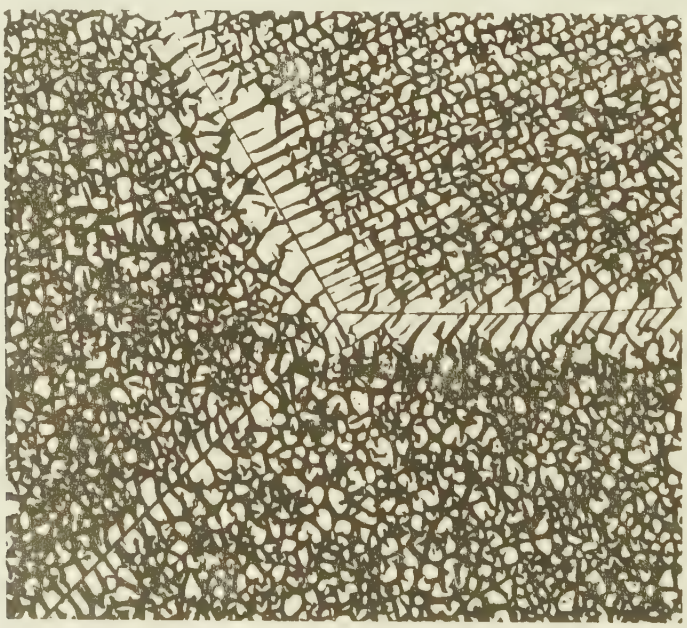


FIG.9. *Etalement du gallium à 50°C sous forme de canaux à l'interface métal-oxyde thermique* (**X 100**)

TABLEAU IV

TEMPERATURE en °C	Avancement du front en 1h en cm		Vitesse moyenne d'étalement en 10^{-5} cm s^{-1}	
	MAXI	MINI	MAXI	MINI
50	5,4	4,2	150	120
100	6,7	5,2	185	145
150	7,8	6	220	170
175	5,4	4,2	150	120
200	1,2	0,6	30	15
250	0,1	0,1	3	0

Bien qu'étant moindre que celle observée dans le cas des éprouvettes simplement polies, les dispersion est encore assez importante (comparer les tableaux III et IV). Une explication a pu en être fournie par l'examen micrographique.

I.2.2.2. Aspect micrographique de l'étalement du film liquide.

Les examens au microscope optique ont montré que la progression du film liquide a lieu *sous la couche d'oxyde thermique superficiel*. Ici encore, et tant que la température n'atteint pas 150°C, on constate la présence des "canaux", voies préférentielles de migration du liquide (Figure 9), mais ces canaux sont en perpétuel déplacement.

Etant donné la grande rapidité d'avance du front liquide, on ne constate aucun effet de la présence des joints quelle que soit la température.

Lorsque la température augmente, l'agitation des canaux tend à diminuer et le mouvement s'annule entre 150 et 200°C. Comme les canaux subsistent toujours, l'épaisseur du film liquide n'est jamais homogène quelle que soit la température d'étalement.

Bien entendu la migration superficielle du film liquide aboutit au décollement de la couche d'oxyde thermique et l'on note que pour des températures inférieures à 150°C environ la vitesse détalement dépend fortement de l'orientation des cristaux d'aluminium. Ce fait explique en partie la dispersion assez grande des valeurs des vitesses d'étalement mesurées (Cf. Tableau IV).

I.3. DISCUSSION DES RESULTATS.

Les phénomènes mis en évidence lors de nos essais d'étalement superficiel d'un film liquide riche en gallium sont essentiellement :

- *une vitesse moyenne d'étalement faible* dans le cas des surface d'aluminium simplement polies électrolytiquement ; cette vitesse croît rapidement de 50 à 150°C environ pour décroître ensuite rapidement et s'annuler vers 200°C ;

- *une vitesse moyenne d'étalement assez forte* dans le cas des surfaces d'aluminium polies et oxydées thermiquement ; cette vitesse varie peu mais croît légèrement entre 50 et 150°C et diminue ensuite brusquement pour s'annuler vers 250°C ;

- *une influence de la présence de joints de grains* sur l'étalement superficiel dans le cas des échantillons simplement polis. Cet effet n'apparaît plus dans le cas des éprouvettes polies et oxydées pour lesquelles la vitesse d'étale - ment est plus importante.

Si l'on raisonne simplement en termes d'énergies superficielles et interfaciales, en négligeant les effets chimiques, l'étalement du film liquide n'est possible que si la présence de ce film abaisse l'énergie du système. La variation d'énergie devrait être négative ou doit avoir les relations suivantes:

a) *dans le cas d'une surface simplement polie,*

$$\Delta\gamma = (\gamma_{Ga\ liq} + \gamma_{A\ell\text{-}Ga\ liq}) - \gamma_{AL} < 0 \qquad (I\text{-}1)$$

avec $\gamma_{Ga\ liq}$ l'énergie superficielle du gallium liquide

$\gamma_{A\ell\text{-}Ga\ liq}$ l'énergie interfaciale entre l'aluminium et le gallium liquide

$\gamma_{A\ell}$ l'énergie superficielle du cristal d'aluminium

b) *dans le cas d'une surface polie et oxydée,*

$$\Delta\gamma = (\gamma_{Ga\ liq - A\ell_2 O_3} + \gamma_{A\ell\text{-}Ga\ liq}) - \gamma_{A\ell\text{-}A\ell_2 O_3} < 0 \qquad (I\text{-}2)$$

avec $\gamma_{Ga\ liq\text{-}A\ell_2 O_3}$ l'énergie interfaciale entre le gallium liquide et l'aluminium (on sait que le film liquide s'insère sous la couche d'oxyde thermique).

Les valeurs de ces énergies sont très mal connues :

- en ce qui concerne $\gamma_{Ga\ liq}$ elle est de l'ordre de 600 erg Cm^{-2} entre 50 et 200°C (79),
- la valeur de $\gamma_{A\ell\text{-}Ga\ liq}$ peut être estimée à partir de l'énergie des joints de grains de l'aluminium. On sait en effet que le gallium liquide pénètre dans les joints ordinaires et non dans les joints de macles de l'aluminium (1) et que l'énergie des joints varie entre 600 ergs cm^{-2} et 80 erg cm^{-2} pour les joints de macle. La pénétration intergranulaire, dans le cas du gallium, exige que l'on ait la relation

$$\Delta\gamma = 2\ \gamma_{A\ell\text{-}Ga\ liq} - \gamma_J < 0 \qquad (I\text{-}3)$$

γ_J étant l'énergie du joint.

On peut donc estimer que $\gamma_{A\ell\text{-}Ga\ liq}$ est compris entre 40 et 300 ergs Cm^{-2}. Par ailleurs, si l'on se réfère aux travaux de Rehbinder (9), la valeur de $\gamma_{A\ell\text{-}Ga\ liq}$ doit être comprise entre 1/10 et 1/15 de celle de $\gamma_{Ga\ liq}$, ce qui donne $_{A\ell\text{-}Ga\ liq}$ compris entre 40 et 60 ergs Cm^{-2}.

- quant à $\gamma_{Ga\ liq\text{-}A\ell_2 O_3}$, sa valeur n'est pas connue, mais le gallium liquide ne s'étalant absolument pas sur le film d'aluminium cristallisé d'origine thermique, nous pouvons admettre que :

$$\gamma_{Ga\ liq} + \gamma_{Ga\ liq\text{-}A\ell_2 O_3} > \gamma_{A\ell_2 O_3}$$

ce qui conduit à

$$\gamma_{Ga\ liq\text{-}A\ell_2 O_3} > \gamma_{A\ell_2 O_3} - \gamma_{Ga\ liq}$$

sans que nous puissions préciser la valeur de $\gamma_{Ga\ liq\text{-}A\ell_2 O_3}$.

A l'aide de ces données relativement imprécises, il est cependant possible de discuter les résultats que nous avons obtenus.

I.3.1. Cas des éprouvettes simplement polies électrolytiquement.

Dans ce cas, et avec les valeurs précédemment indiquées, la relation (I-1) devient :

$$\Delta\gamma = (600 + 60) - 125 = + 535 \text{ ergs } Cm^{-2}$$

et $\Delta\gamma$ étant positif, la force motrice permettant l'étalement du film est inexistante c'est plutôt une force antagoniste. Puisque la migration existe jusqu'à 150°C, elle ne *peut être due qu'à un processus de migration superficielle des atomes de gallium* à la faveur des marches existant sur la surface polie. Cette hypothèse est corroborrée par le fait que les lignes de glissement sont des voies préférentielles pour la migration du film liquide (Cf. Chapitre II). Ces voies n'existent plus si l'échantillon, légèrement déformé, est repoli avant la mise en contact avec le gallium liquide.

Le phénomène de migration atomique superficielle qui, dans un premier stade, correspond à une absorption d'atomes de gallium est activé thermiquement de sorte qu'une élévation de la température doit accroître la vitesse de migration superficielle. C'est bien ce que l'on constate entre 50 et 150°C (Figure 3). La formation d'une couche de gallium absorbée, serait donc une 1ère étape nécessaire précédant la formation du film liquide superficiel et cette hypothèse avait déjà été émise par Roques-Carmes à propos de la pénétration intergranulaire du gallium liquide dans l'aluminium (4,5).

Cependant, la migration superficielle du film liquide diminue à partir de 150°C et s'annule vers 200°C. Il faut donc admettre que la formation de la couche absorbée n'est plus possible au-delà de 200°C, la désorption étant alors due essentiellement à la diffusion volumique du gallium dans l'aluminium. Petterson et Rothmann (80) ont en effet déterminé le coefficient de diffusion volumique et ses résultats sont reportés au tableau suivant.

TABLEAU V

Température en °C	Coefficient D_V en $cm^2\ s^{-1}$
50	$9,5\ 10^{-21}$
100	$4\ 10^{-18}$
150	$4,3\ 10^{-16}$
200	$1,6\ 10^{-14}$
250	$3,8\ 10^{-12}$

Bien que les valeurs ainsi déterminées à partir d'alliages dilués Aℓ-Ga ne soient pas obtenues dans les mêmes conditions expérimentales que celles de nos essais, nous pouvons dire que la diffusion volumique est presque 40 fois plus importante à 200°C qu'à 150°C. Ceci explique sans doute la disparition progressive de la couche absorbée lorsque la température passe de 150 à 200°C.

Malgré l'absence de preuve expérimentale directe, la présence d'une couche très mince d'atomes de gallium adsorbés, apparaît donc nécessaire à l'étalement d'un film liquide superficiel riche en gallium.

I.3.2. Cas des éprouvettes polies et oxydées thermiquement.

Dans ce cas, d'après la relation (I-2), on a :

$$\Delta\gamma = (\gamma_{Ga\ liq\text{-}A\ell_2O_3} + 60) - 125 \text{ en ergs cm}^{-2}$$

avec $\Delta\gamma$ certainement négatif puisque, d'une part l'avance du film liquide est très rapide à 50°C et que d'autre part il existe un effet cristallin très net: la vitesse moyenne d'étalement est environ 3 fois plus importante à 50°C sur un échantillon placé horizontalement que sur un échantillon vertical (aucun effet de ce type n'a été constaté avec des éprouvettes simplement polies).

Le phénomène essentiel est ici encore le ralentissement très net de l'avance du liquide lorsque la température dépasse 150-160°C et l'absence de propagation au-delà de 250°C. On ne peut guère envisager une modification radicale des énergies interfaciales dans l'intervalle 150-250°C ; par contre il est possible d'émettre l'hypothèse déjà avancée à propos des éprouvettes simplement polies, de la nécessité d'existence d'une couche d'atomes de gallium absorbés en avant du front liquide. Aux températures supérieures à 150°C la désorption par diffusion volumique ralentirait, puis bloquerait, l'avance du front liquide.

I.3.3. Relation entre l'étalement superficiel et la pénétration intergranulaire d'un film liquide.

On sait que la pénétration intergranulaire du gallium liquide est attribuée à la variation d'énergie interfaciale favorable à la formation d'un film liquide intercristallin (1) (Cf. relation I-3). La vitesse de pénétration intergranulaire est beaucoup plus importante que celle d'étalement dans le cas des échantillons simplement polis (33) et l'on constate que les joints sont des voies préférentielles pour la migration du film liquide superficiel. Il s'agit bien là d'un phénomène lié à la pénétration intergranulaire et non dû à la présence de marches ou de sillons sur la surface à l'aplomb des joints. En effet, dans l'intervalle de température 100-160°C la vitesse d'étalement augmente beaucoup tandis que l'influence des joints diminue et devient négligeable. Tout se passe en réalité comme si l'on assistait, en avant du front liquide, à un "ressuage"du gallium liquide à partir des joints qui jouent le rôle de sources secondaires tant que la température est inférieure à 125°C environ.

On peut se poser la question de l'origine de ce "ressuage " d'autant plus que la fragilisation intergranulaire caractéristique de la présence d'un film liquide dans les joints est effective *à une certaine distance en avant du front liquide extérieur. Nous pouvons donc penser que l'épaisseur du film liquide intergranulaire s'accroît quand le temps de contact avec la source de gallium augmente.* Si un tel élargissement existe, on conçoit qu'au-delà d'une certaine épaisseur critique du film liquide intergranulaire, le "ressuage " devient possible et permet une avance préférentielle du front liquide superficiel à l'aplomb des joints. Nous verrons d'ailleurs au Chapitre III que d'autres essais permettent de penser qu'une augmentation de l'épaisseur du film liquide intergranulaire doit exister et nous discuterons des causes possibles de cette variation.

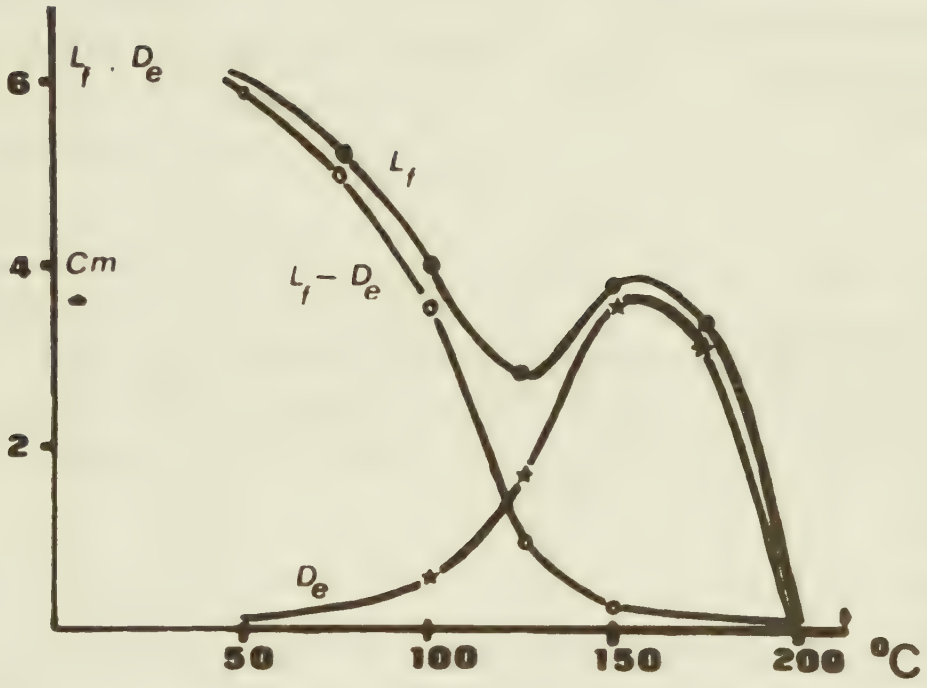


FIG.10. Evolution de la pénétration intergranulaire en fonction de la température ($L_f - D_e$ Tableau VI)

Afin de relier essentiellement la fragilisation intergranulaire et l'étalement superficiel nous avons réalisé quelques essais en comparant la distance de fragilisation à partir d'une source de gallium liquide avec l'avance du front liquide. Nous avons donc utilisé à cette fin des fils d'aluminium polis de 2 mm de diamètre ayant des grains de 1 mm^2 environ (plusieurs grains dans la section). Après un temps de contact fixé à 100 minutes d'une des extrémités du fil avec un grand excès du gallium liquide, l'éprouvette est retirée puis brusquement refroidie dans l'alcool à la température ambiante. La distance d'étalement est alors mesurée et la longueur fragilisée déterminée par flexion locale du fil. En fonction de la température d'essai, les résultats sont rassemblés sur la Figure 10 et dans le tableau suivant.

TABLEAU VI

Température en °C	Distance d'étalement D_E en cm	Longueur fragilisée L_F en cm	$D_E - L_F$
50	0,1	6	5,9
75	0,2	5,2	5
100	0,5	4	3,5
125	1,8	2,8	1
150	3,6	3,8	0,2
175	3,2	3,4	0,2

Ces résultats amènent les remarques suivantes :

a) pour des températures comprises entre 50 et 125°C environ, *la longueur fragilisée est plus importante que celle recouverte par le film liquide superficiel*. Dans cet intervalle de température la longueur fragilisée au-delà du front liquide diminue quand la température augmente alors que la distance parcourue par le film liquide superficiel croît ;

b) à partir de 125°C et jusqu'à 150°C environ la longueur fragilisée augmente avec la température, mais l'intervalle entre le front liquide et la limite de fragilisation diminue toujours ;

c) au-delà de 150°C la limite de fragilisation est confondue pratiquement avec le front liquide, mais la distance fragilisée, comme la distance d'étalement diminuent rapidement quand la température augmente et s'annulent vers 200°C.

L'on peut considérer en première approximation* que la distance réelle de fragilisation, associée à la distance de pénétration intergranulaire du film liquide, en un temps donné, est pour chaque température, égale à la distance entre le front liquide et la limite de la zone fragilisée. La distance de pénétration intergranulaire moyenne est alors égale à $D_E - L_F$ (Cf. Tableau VI).

D'après ces résultats nous constatons que la vitesse de pénétration intergranulaire du gallium liquide ne décroît continuement avec la température croissante qu'à partir de 150°C ; cette vitesse devient très faible pour s'annuler vers 200°C. Ce dernier résultat confirme les essais de Peeters (3) et nous en aurons d'autres preuves expérimentales au Chapitre III.

I.4. CONCLUSIONS.

Les résultats relatifs à l'étalement d'un film liquide très riche en gallium sur la surface de polycristaux d'aluminium, montrent que l'étalement est possible, que la surface des éprouvettes soit simplement polie électrolytiquement ou polie et oxydée thermiquement à haute température. Cependant, la vitesse d'étalement et considérablement plus faible si l'échantillon est simplement poli.

Bien que cette étude n'ait pas eu pour objectif une approche systématique de l'influence des paramètres physiques sur l'étalement superficiel, nous constatons que la température est un facteur important. La vitesse d'étalement passe par un maximum vers 150°C et s'annule vers 200°C pour les deux états de surface étudiés.

---

*Note: L'hypothèse avancée est en toute rigueur valable pour un système en équilibre. Cette approximation n'est plus vraie lorsque la vitesse d'étalement du film liquide est du même ordre de grandeur que celle de la pénétration intergranulaire.

En termes d'énergies superficielles et interfaciales, nous avons montré que l'étalement du gallium liquide n'est pas possible sur une surface d'aluminium simplement polie, ce qui amène à penser que le front du film liquide est précédé par une couche d'atomes de gallium adsorbés. La présence de cette couche apparaît nécessaire pour la formation du film liquide proprement dit puisqu'avec les échantillons polis et oxydés, pour lesquels les énergies interfaciales et les forces capillaires sont favorables, nous constatons aussi l'absence d'étalement au dessus de 200-250°C. Cet arrêt de l'étalement peut être attribué à la désorption de la couche adsorbée nécessaire par suite de la diffusion volumique du gallium non négligeable à partir de 150-200°C. Une telle hypothèse avait d'ailleurs été formulée dans d'autres conditions par certains auteurs (4,8,9).

En relation avec l'étalement superficiel, nous avonsenfin montré que la pénétration intergranulaire du gallium liquide devient progressivement nulle à partir de 150°C et ce fait est confirmé par d'autres essais relatifs à l'apparition de cavités intergranulaires dont nous discuterons au Chapitre II.

CHAPITRE II

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DIFFUSION VOLUMIQUE DU GALLIUM A PARTIR DE LA SURFACE DE CRISTAUX D'ALUMINIUM ET DES INTERFACES ENTRE CRISTAUX SUR LES FACIES SUPERFICIELS ET INTERGRANULAIRES

Les résultats relatifs à l'effet de la température sur l'étalement superficiel du gallium liquide ont montré que la vitesse d'étalement diminue brusquement à partir de 150°C et s'annule vers 200°C. Par ailleurs, on a vu que la pénétration intergranulaire est présumée très faible, voire nulle, au-dessus de 150°C.

Une interprétation de ces phénomènes est basée sur le rôle de la diffusion volumique du gallium qui peut empêcher la formation d'une couche de gallium absorbée en avant du front liquide, couche indispensable pour la propagation d'un film liquide superficiel ou intergranulaire. Des essais antérieurs (3,4,33) avaient également bien montré que la fragilisation de l'aluminium, liée à l'existence du film liquide intergranulaire, est inexistante lorsque la température du contact avec le gallium liquide est supérieure ou égale à 200°C environ.

Afin de préciser l'effet de la diffusion volumique du gallium, des expériences ont été réalisées pour déceler l'influence de traitements à des températures supérieures à 125°C sur le faciès superficiel et intergranulaire d'échantillons préalablement ou simultanément mis en contact avec un film de gallium liquide.

II.1. METHODES EXPERIMENTALES.

Pour ces essais nous avons élaboré des plaquettes d'aluminium à gros grains préparées selon le mode déjà décrit au § I.1.1 et ayant les dimensions 30 x 20 x 2 mm.

II.1.1. Préparation des surfaces.

Comme dans le cas des études sur l'étalement superficiel deux types de surface ont été examinés selon que les éprouvettes ont subi :

- un simple polissage électrolytique dans le bain Jacquet,
- un polissage électrolytique suivi d'une oxydation thermique à 640°C (ce traitement d'oxydation est toujours suivi d'un refroidissement à 200°C par heure au four de façon à minimiser les contraintes et la quantité en lacunes thermiques en sursaturation).

II.1.2. Mise en place de la couche initiale de gallium liquide superficiel.

Le gallium liquide est toujours déposé en quantité assez importante sur les tranches des éprouvettes, tranches préalablement débarrassées de leur couche d'oxyde éventuelle par un simple grattage. L'étalement du film liquide est ensuite réalisé dans les conditions suivantes :

- *sur les échantillons simplement polis*, par un maintien à 50°C durant 100 heures ou à 100°C durant 2 heures ;
- *sur les échantillons polis et oxydés thermiquement* par un maintien à 50°C durant 5 minutes à 10 heures.

Tous ces traitements permettent d'obtenir une couche superficielle d'alliage Al Ga liquide très riche en gallium (95 % de gallium environ à 50°C) sur toute la surface des éprouvettes. Il est bien entendu que l'épaisseur de la couche dépend de la quantité de gallium étalé, de l'état de la surface (polie ou oxydée) de la durée et de la température d'étalement. L'homogénéité de la couche dépend, elle, essentiellement de l'état de la surface et de la température (Cf. § I.2.1.3 et I.2.2.3).

Après la formation de la couche superficielle nous avons toujours constaté la présence d'un excès d'alliage liquide sur les tranches, cet excès est alors éliminé à l'aide d'un bande adhésive. Des pesées ont pu montrer que la quantité de gallium étalée représente 0,2 à 0,3 % du poids des éprouvettes.

II.1.3. Les traitements de diffusion volumique du gallium.

Une fois la couche liquide superficielle mise en place, les échantillons sont portés dans un four à air à des températures comprises entre 125 et 600°C puisque la diffusion volumique du gallium peut être considérée comme négligeable en dessous de 125°C (80). Selon la température, la durée du traitement de diffusion varie de 5 à 60 minutes et le refroidissement final est réalisé à l'air calme. La surface est alors examinée au microscope optique, au microscope électronique à balayage ou à l'aide de la sonde ionique de Casting.

II.1.4. Méthode utilisée pour l'examen du faciès des surfaces intergranulaires.

Pour pouvoir examiner la "surface des joints de grains" après le traitement de diffusion volumique, nous avons utilisé une méthode maintenant très classique permettant de séparer des cristaux grâce à la fragilisation produite par le gallium liquide (33-37). A cette fin, une très faible quantité de gallium est à nouveau déposée sur la surface des éprouvettes portées à 50°C et

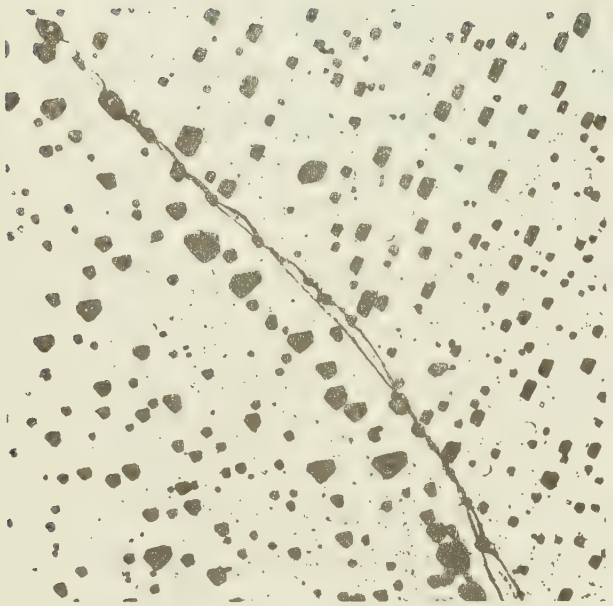


FIG.11. Surface d'un polycristal d'aluminium montrant la présence de cavités géométriques après une diffusion volumique du gallium durant 1h à 400°C à partir de la surface (X 300)

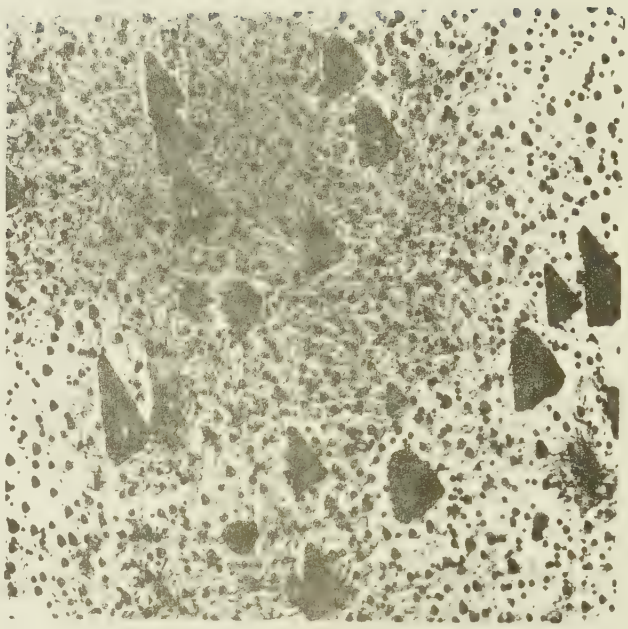


FIG.12. Grosses cavités superficielles formées durant une diffusion de gallium à 300°C pendant 170h et petites (figures thermiques" obtenues ensuite par trempe à l'eau depuis 600°C suivie d'un réchauffage durant 1h à 250°C (X 500)

FIG.13. Surface polie et oxydée thermiquement à 600°C (X 300)

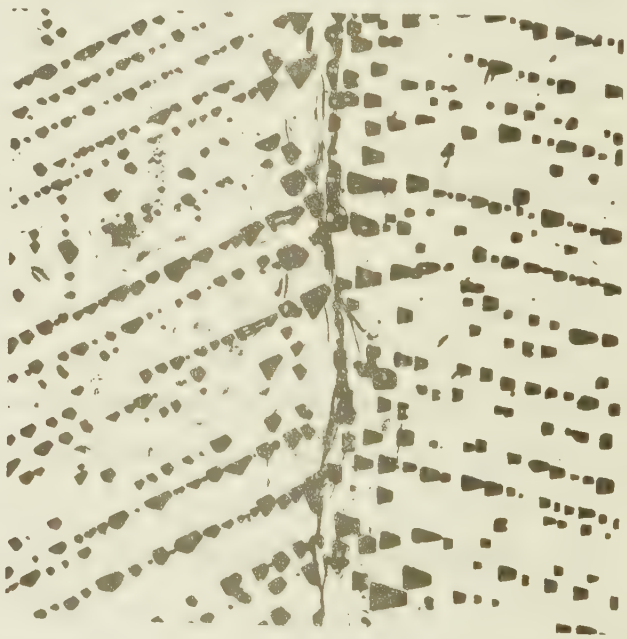


FIG.14. Surface initialement polie et légèrement déformée en vue de créer des lignes de glissements (X 400)

FIGURES 13 et 14. Localisation des cavités formées par une diffusion de Ga à 400°C durant 1h au niveau des canaux assurant la migration initiale du gallium liquide à 50°C.

les cristaux sont séparés les uns des autres sous des contraintes très faibles. L'examen des "surfaces de joints" est ensuite effectué au microscope optique grâce à une platine goniométrique, ou au microscope électronique à balayage.

II.2. RESULTATS OBTENUS : formation de cavités superficielles et intergranulaires.

L'examen micrographique de la surface des échantillons et celui des joints de grains a révélé après certains traitements de diffusion, la présence de cavités superficielles et intergranulaires. Nous avons donc étudié l'influence de la température et de la durée du traitement de diffusion volumique sur la formation et la morphologie des cavités.

II.2.1. Morphologie des cavités observées.

II.2.1.1. Cas des cavités superficielles.

Lorsque les cavités sont présentes elles sont de forme géométrique et leur orientation dépend de l'orientation du cristal où elles se développent (Figure 11). Il est d'ailleurs remarquable de constater que leur forme est en tous points semblable à celle des "figures thermiques" (78) (en anglais 'Vacancy Condensation pits') que l'on peut former sur la même surface par condensation locale de lacunes thermiques (Figure 12), mais elles sont en général de plus grande taille.

a) *la taille des cavités dépend* à la fois du temps et de la température du traitement de diffusion volumique. Aux températures de 160, 200 et de 600°C, les temps de traitement qui permettent la formation de taille appréciable sont respectivement de 5 h, 40-50 mn et de 3-4 minutes.

b) *la densité des cavités* augmente quand la température du traitement de diffusion augmente et peut atteindre 10^5 à 10^6 cavités par cm^2. L'orientation cristalline a un effet relativement important sur la densité des cavités, mais aucune étude systématique n'a pu être entreprise car la répartition des cavités est rarement homogène sur un cristal donné.

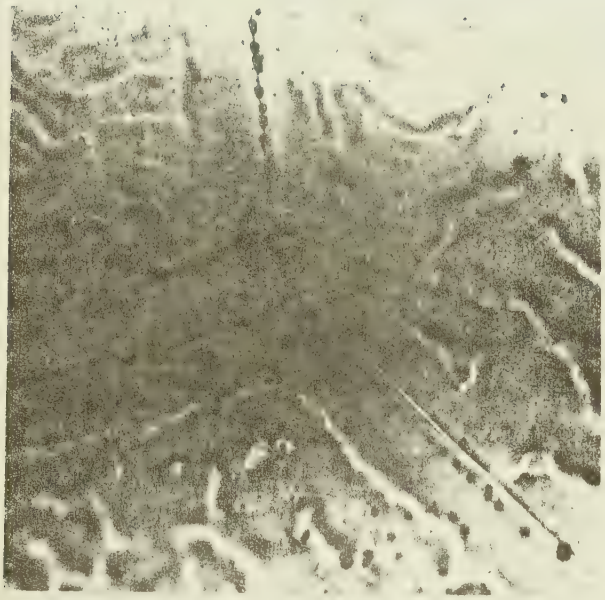


FIG.15. Premières cavités apparaissant à l'aplomb des joints de grains au début de la diffusion volumique du gallium, vues par examen sur une platine chauffante à 200°C: noter la présence d'un film résiduel d'alliage Al-Ga (X 300)

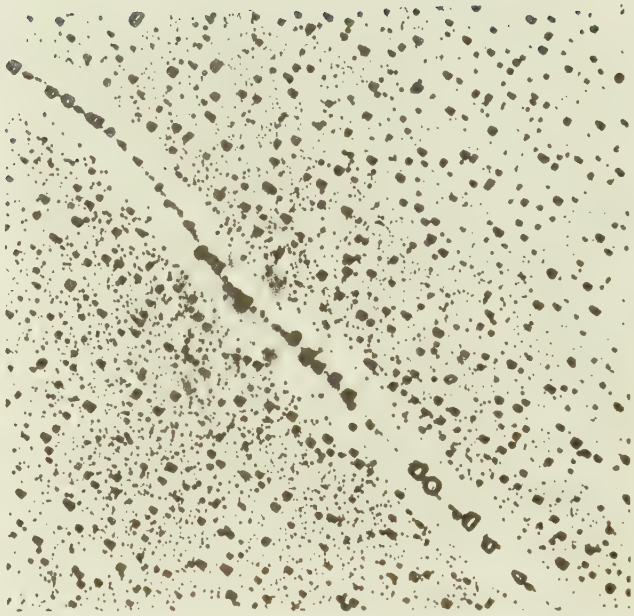
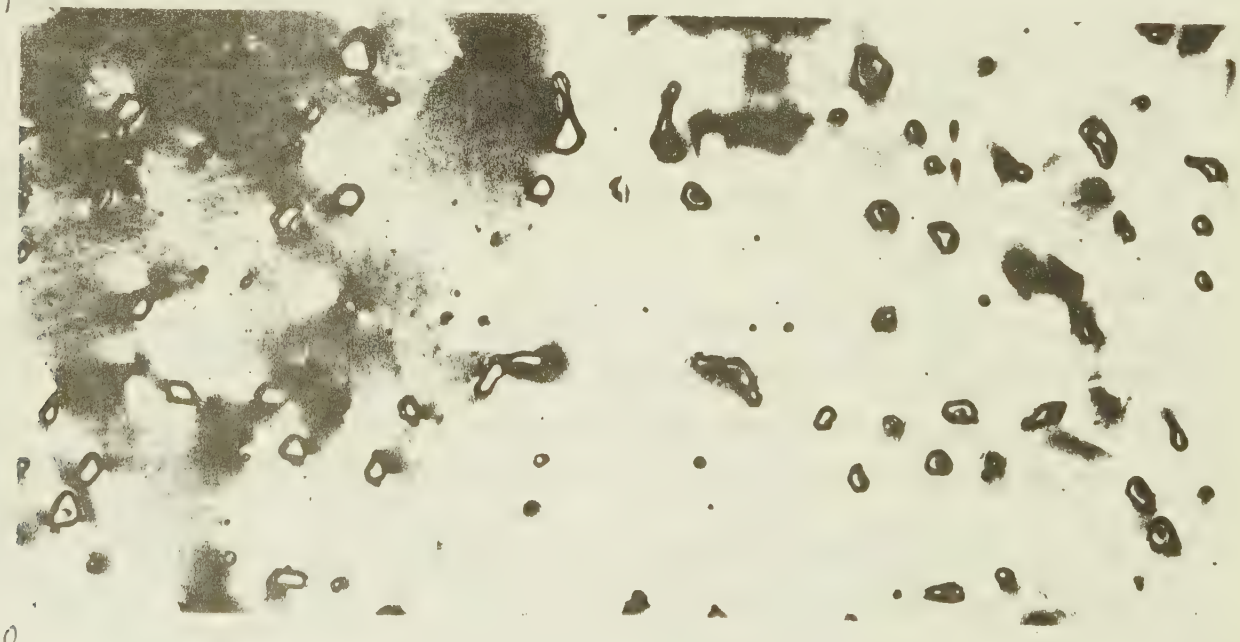


FIG.16. Sous-joints révélés par un alignement de cavités après une diffusion volumique du gallium durant 40 mn à 200°C (X 200)



RECTO

VERSO

FIG.17. Observation des cavités sur la surface de rupture intergranulaire de l'aluminium. Les cavités sont formées par la pénétration intergranulaire du gallium liquide durant 20h à 50°C suivie de la diffusion volumique du gallium pendant 2h à 300°C. (X 300)

c) *la répartition des cavités* paraît être en relation avec l'épaisseur locale du film liquide superficiel initial. Ainsi, dans le cas des échantillons simplement polis les cavités se forment préférentiellement à l'aplomb des "canaux" assurant le cheminement du film liquide sur la surface (Cf. § I.3.1). C'est ce que montrent les figures13 et 14. Les joints de grains et les sous-joints jouent également un rôle puisque la formation de cavités superficielles, observée à l'aide d'une platine chauffante, débute à l'intersection des joints et des sous-joints avec la surface (Figures 15 et 16). Cependant, si la présence d'un liseré privé de cavités peut être observée de part et d'autre des sous-joints, un tel liseré est systématiquement absent à l'aplomb des joints. Par ailleurs, la présence de cavités à l'aplomb des sous-joints n'est jamais constatée si l'étalement a été initialement réalisé en un temps court, ce qui est le cas des échantillons polis et oxydés thermiquement. Enfin, nous avons remarqué que les cavités se développent préférentiellement le long des lignes de glissement présentes avant le traitement de diffusion (Figure 14).

II.2.1.2. Cas des cavités intergranulaires.

Des expériences antérieures avaient pu montrer, à la suite de traitements de trempe suivis de réchauffage, la présence de cavités intergranulaires attribuées à la condensation de lacunes thermiques en sursaturation (4,35). *Il a bien été précisé dans le cas de ces essais que la sursaturation en lacunes thermiques et négligeable et pourtant des cavités intergranulaires sont observables après certains traitements de diffusion du gallium.*

Lorsqu'elles existent, les cavités sont situées de part et d'autre de la surface des joints, leur faciès est beaucoup moins géométrique que celui des cavités superficielles (Figure 17) et leur nombre est plus réduit.

Au point de vue de leur répartition on constate que l'orientation relative locale des cristaux adjacents est un facteur important : dans certains joints assez plans la répartition est uniforme, dans d'autres, plus courtes, les cavités assez petites sont localisées en "colonies" séparés par des zones de nombreuses "marches" (Figure 18). Les cavités sont d'ailleurs toujours absentes lorsque le faciès de rupture intergranulaire est très perturbé (Figure 19).

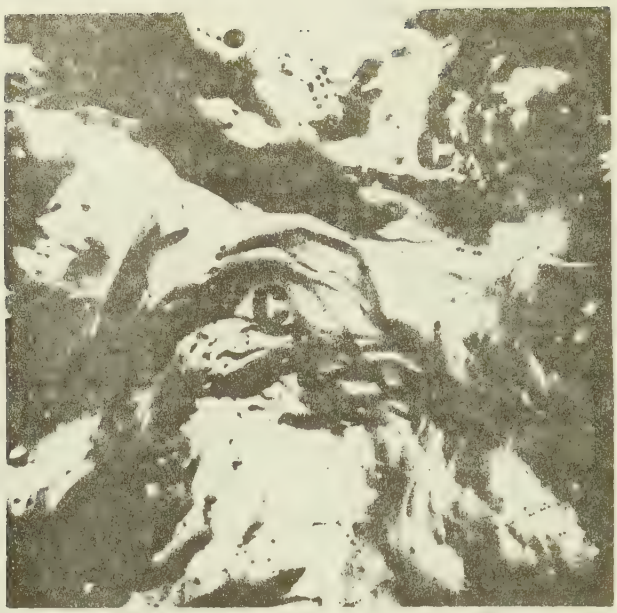


FIG.18. Surface de rupture intergranulaire montrant la localisation de cavités en "colonies" C. Traitement comme celui de la figure 17. (X 300)

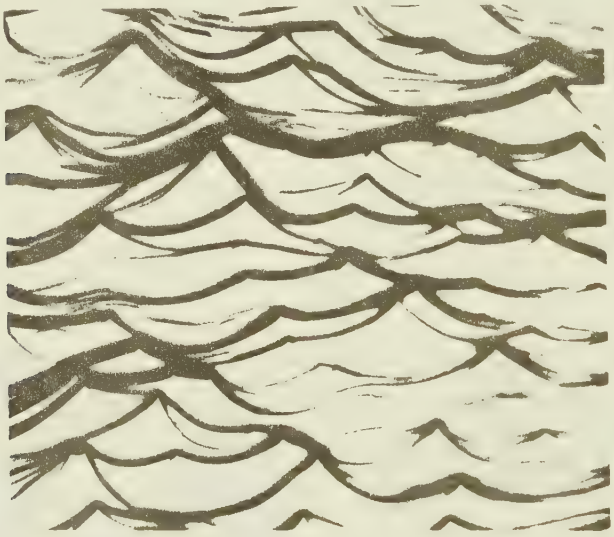


FIG.19. Surface de rupture intergranulaire présentant un nombre important de marches : noter l'absence de cavités. (X 300)

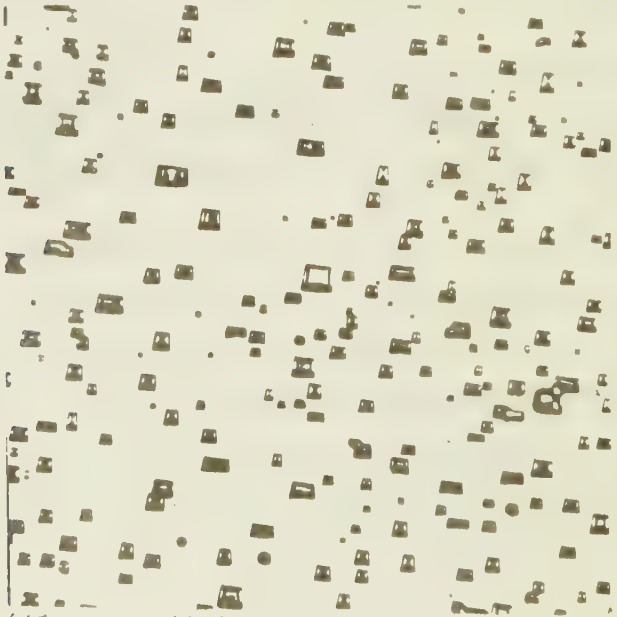


FIG.20. Cavités superficielles formées par la diffusion volumique du gallium durant 1h à 400°C. (X 400)

Le rôle de la température et du temps de diffusion sur la taille et la répartition des cavités n'a pas pu être précisé par suite des hétérogénéités que nous venons de signaler.

II.2.2. Conditions thermiques d'apparition des cavités.

II.2.2.1. Cas des cavités superficielles.

(Figure 20).

Pour que des cavités superficielles soient observées il est seulement nécessaire que la surface soit initialement recouverte par un film de gallium (ou d'alliage Aℓ-Ga) liquide et que l'ensemble soit porté un temps suffisant à une température assez élevée pour que la diffusion volumique du gallium ne soit plus négligeable.

.En ce qui concerne le contact initial avec le film liquide, il est suffisant que la totalité de la surface de l'éprouvette soit recouverte par le film. Etant donné le mode opératoire choisi (Cf. § II.1.3) nous avons dit que le temps nécessaire dépend de la température et de l'état de surface (Cf. § I.2.1, I.2.2). Les mêmes résultats ont pu être obtenus après diffusion volumique dans les conditions d'étalement suivantes :

- sur des éprouvettes simplement polies, 100 h à 50°C ou 2 h à 100°C ou 1 h à 125°C ;
- sur des éprouvettes polies et oxydées, 5 minutes à 50°C.

Dans le cas des échantillons simplement polis et en présence d'une source de gallium liquide suffisamment importante nous avons pu constater, pour des temps d'étalement trop courts, un effet dû à un gradient d'épaisseur du film liquide. Nous reviendrons sur ce point lors de la discussion de nos résultats (Cf. § II.3.2). Mis à part ce cas particulier, nous pouvons dire que le temps de contact avec le liquide superficiel et la température de ce contact* n'ont pas d'influence sur la formation ultérieure des cavités superficielles.

---

*Note : Bien entendu la température doit être comprise entre 30°C environ et 125°C, sinon l'étalement superficiel ne peut avoir lieu (Cf. § I.2.1).

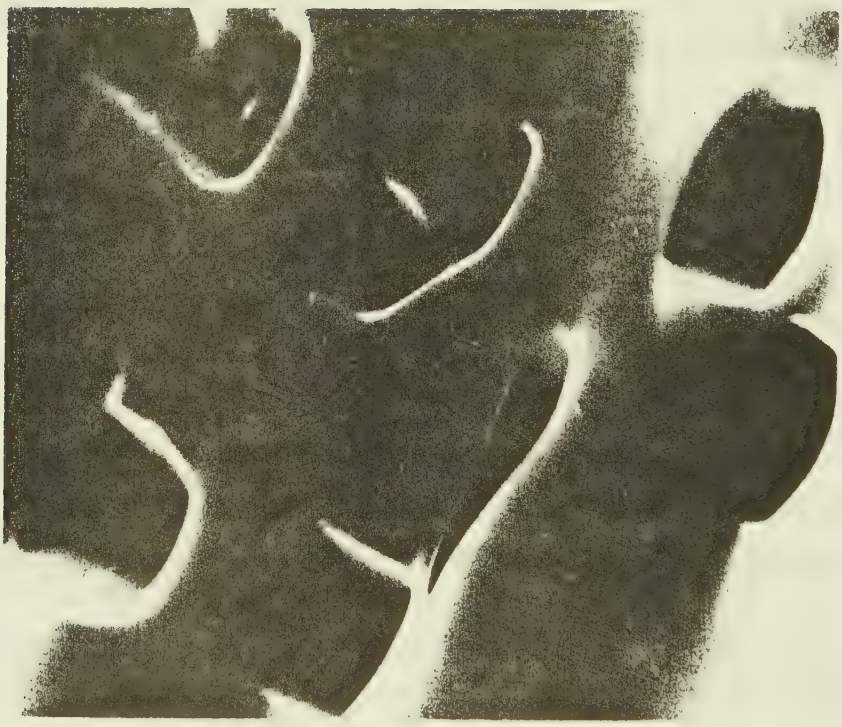


FIG.21. Cavités intergranulaires vues au microscope électronique à balayage. (X 2500)

.*En ce qui concerne le traitement de diffusion final*, sa température doit être supérieure à 150°C : aucune cavité n'est par exemple observée après plusieurs centaines d'heures à 125°C bien que la couche liquide superficielle ait complètement disparu par diffusion volumique après 100 h.

La durée du traitement de diffusion nécessaire est trouvée d'autant plus réduite que la température est plus élevée, mais elle correspond toujours à celle qui permet *l'élimination complète du film liquide superficiel*. Ce temps est de l'ordre de 45 minutes à 200°C et de 3 minutes à 600°C pour des films liquides initiaux mis en place selon la technique décrite au § III.1.3.

II.2.2.2. Cas des cavités intergranulaires.

(Figure 21)

Les conditions expérimentales permettant l'obtention des cavités intergranulaires sont sensiblement différentes :

.*En ce qui concerne le temps de contact initial avec le film liquide* superficiel on constate qu'il doit être beaucoup plus prolongé. Une fois le gallium liquide étalé à la surface il faut attendre par exemple 10 heures à 50°C pour pouvoir observer ultérieurement des cavités intergranulaires après le traitement de diffusion volumique (5 minutes suffisent pour les cavités superficielles dans le cas des échantillons polis et oxydés thermiquement à 640°C). On sait pourtant que la pénétration intergranulaire d'un film liquide fragilisant est très rapide et ne nécessite que quelques minutes à 50°C pour une éprouvette de 1,5 mm d'épaisseur (3).

.*En ce concerne la température du contact initial avec le film liquide*, celle-ci doit être inférieure à 125°C. Même après un contact durant 150 heures à 125°C on ne peut pas former ultérieurement des cavités intergranulaires par diffusion volumique. Nous avons vu que 1 heure à 125°C permet de constater, après la diffusion volumique, des cavités superficielles.

.*En ce qui concerne le traitement de diffusion final*, sa température doit être supérieure à 150°C et sa durée peut être d'autant plus courte que la température est plus élevée. Cependant la présence des cavités intergranulaires n'est constatée que si la fragilisation intergranulaire a entièrement disparu, ce qui demande par exemple 1 heure à 200°C ou 10 minutes environ à 600°C.

II.3. DISCUSSION DES RESULTATS.

II.3.1. Cas des cavités superficielles.

Nous rappellerons tout d'abord que les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- la formation des cavités paraît nécessiter la présence initiale d'un film de gallium liquide superficiel,
- les cavités superficielles ne sont observées qu'après un chauffage à une température supérieure à 150°C,
- l'existence des cavités n'est constatée que si le film liquide a entièrement disparu par suite de la diffusion volumique du gallium,
- au début de leur développement la densité des cavités augmente quand la température du traitement de diffusion augmente, et corrélativement leur taille diminue,
- la localisation des cavités peut être préférentielle au niveau des intersections des joints et des sous-joints avec la surface.

Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer la formation des cavités superficielles :

- l'une fait intervenir des phénomènes de corrosion localisée développant de véritables "figures de corrosion" ;
- l'autre considère les cavités comme étant dues à une condensation locale de nombreuses lacunes, ce qui les assimile plutôt à des "figures thermiques" (78).

II.3.1.1. Les cavités ne sont pas des "figures de corrosion".

Si les cavités sont dues à un phénomène de corrosion par la phase liquide, elles doivent être visibles après un traitement de diffusion à 125°C qui permet, au bout de 100 heures, d'éliminer complètement le film liquide superficiel : ce phénomène n'a jamais été observé.

FIG.22. *Grosses cavités formées durant une diffusion de gallium à 400°C durant 24h à partir d'une solution solide Al-Ga superficielle. Noter l'existence de petites cavites ou "figures thermiques" formées durant le refroidissement depuis 400°C.* (X 400)

Par ailleurs il est parfaitement possible de produire des cavités même si, lors du traitement de formation, il n'existe pas de film liquide superficiel. Pour cet essai nous avons mis en place une épaisse couche de gallium liquide sur une éprouvette polie que nous avons ensuite portée 24 heures à 300°C. A la suite de ce traitement le liquide superficiel a disparu et l'échantillon est poli électrolutiquement pour éliminer les cavités formées (on élimine environ 5/100 mm par face). Dans ces conditions il existe à partir de la surface polie un gradient de concentration en gallium dans les cristaux et la solution solide superficielle ne peut pas contenir plus de 20 % en poids de gallium (31). Un traitement ultérieur de 24 heures à 400°C permet alors de développer des cavités superficielles (Figure 22), mais leur nombre par unité de surface est trouvé assez faible, bien plus faible en tous cas que celui obtenu, dans les mêmes conditions thermiques à partir d'une surface récouverte d'un film de gallium liquide. Notons également que la température minimale nécessaire est plus élevée avec un échantillon comportant seulement une couche de solution solide Al-Ga superficielles (400°C au lieu de 200°C).

Puisque la présence d'un film liquide superficiel n'est pas indispensable pour la formation des cavités superficielles et qu'elle ne se développent qu'à partir du moment où le film liquide a entièrement disparu, nous pouvons *dire que les cavités ne sont pas dues à un processus banal de corrosion ou de dissolution localisée par le gallium liquide.*

II.3.1.2. Les cavités sont plutôt des "figures thermiques".

Puisque les cavités ne se forment qu'à des températures supérieures à 200°C et le fait que leur apparition est d'autant plus rapide que la température est plus élevée, puisqu'elles peuvent également être produites à partir d'une solution solide Al-Ga superficielle, *nous pensons que la diffusion volumique du gallium dans l'aluminium est à l'origine de la formation des cavités.* En outre le faciès des cavités est analogue à celui des "figures thermiques" produites par la condensation de lacunes thermiques. Nous pouvons donc supposer que ces cavités procèdent du même mécanisme, les lacunes étant fournies lors de la diffusion volumique du gallium à partir de la surface.

Avec cette hypothèse, basée sur l'existence d'un effet Kirkendall*, puisque la diffusion volumique du gallium dans l'aluminium est plus rapide que celle de l'aluminium dans le gallium (80), nous pouvons expliquer les faits suivants :

- la densité des cavités est d'autant plus forte et leur taille d'autant plus faible que la température de diffusion est plus élevée ;

- la densité des cavités est peu importante si la diffusion a lieu à partir d'une solution solide Aℓ-Ga superficielle préformée.

En effet le flux de lacunes associé à la diffusion volumique est plus fort quand la diffusion est plus rapide, donc la température plus élevée. Une sursaturation superficielle en lacunes élevée permet alors à de nombreux "germes" de cavités de se développer, mais leur développement, au moins au début, demeure plus limité.

Dans le cas de la diffusion à partir d'une couche superficielle de solution solide, le gradient de concentration en gallium est extrêmement plus faible puisque la solution solide à 50°C peut contenir au plus 20 % de gallium et que cette couche externe a été éliminée par le polissage électrolytique (Cf. § II.3.1.1.). En termes de germination-croissance, il est normal que le flux de lacunes plus faible associé à un gradient plus faible, conduise à des cavités moins nombreuses et que la formation de ces cavités nécessite une température plus élevée.

Il convient cependant de signaler que si l'analogie morphologique entre les cavités superficielles et les "figures thermiques" est évidente et si leur origine est vraisemblablement identique, il est impossible de préciser, pour les cavités dues à la diffusion du gallium, la nature de la barrière superficielle nécessaire au "piégeage" des lacunes au niveau de la surface (78). Tant que le film liquide subsiste il est normal que les cavités n'apparaissent pas, les lacunes étant absorbées par le liquide superficiel. Une fois

---

* Note: Une telle formation de cavités superficielles a déjà reçu la même explication dans le cas inverse de la sublimation du zinc à partir de la surface des échantillons d'alliage Aℓ-Zn (81, 82).

ce liquide disparu il faut penser qu'il se forme effectivement une barrière qui pourrait être un oxyde mixte. La présence d'une telle barrière est corroborée par la formation de "figures thermiques" au cours du refroidissement suivant le traitement de diffusion à 400°C * (Figure 22).

La localisation des cavités superficielles à l'aplomb des "canaux" et à l'aplomb des lignes de glissements préexistantes permettant la migration superficielle du film liquide initial peut être attribuée au fait qu'en ces endroits la quantité de gallium est initialement plus forte. Lors de la diffusion volumique du gallium à 200°C, le nombre de lacunes y provenant est plus important, ce qui aboutit à la dite localisation des cavités.

Par ailleurs, nous avons signalé que la répartition des cavités superficielles n'est pas aléatoire et que les joints et les sous-joints sont des lieux d'élection privilégiés lorsque le film initial de gallium est réalisé à 50 ou 100°C sur une surface simplement polie. Ces observations permettent de penser que le flux lacunaire est plus important au niveau de l'intersection des joints et des sous-joints avec la surface. Nous avons vu que la pénétration intergranulaire dans l'intervalle 50-100°C est importante (Cf. § I.3.3), ce qui correspond localement à une plus forte quantité de gallium. Nos essais suggèrent donc que dans ce domaine de températures les sous-joints peuvent également absorber une certaine quantité de gallium.

II.3.2. Cas des cavités intergranulaires.

II.3.2.1. Condition de formation des cavités.

Les conditions thermiques permettant la formation des cavités intergranulaires sont les mêmes que celles provoquant la formation des cavités superficielles (température de diffusion supérieure à 150°C et temps de diffusion d'autant plus court que la température est plus élevée). Il faut cependant rappeler :

- *que les cavités intergranulaires n'apparaissent pas si l'étalement ou le dépôt initial du film liquide riche en gallium est réalisé à une température égale ou supérieure à 150°C ;*

- *que le temps de contact initial avec la couche superficielle du liquide doit être assez prolongé (une dizaine d'heures à 50°C par exemple).*

---

*Note : Wyon et al ont montré que sur un échantillon d'aluminium raffiné sans gallium, il est impossible de former des "figures thermiques" après un traitement d'oxydation à 400°C seulement, l'alumine superficielle étant alors amorphe donc sans cohésence avec les cristaux sous-jacents(78).

La première condition est en relation avec la présence nécessaire d'un film liquide intergranulaire avant le traitement de diffusion volumique. Nous avons dit précédemment (Cf. § I.3.3) que la pénétration dans les joints est très lente à partir de 150°C pour s'annuler vers 200°C et que la fragilisation a été effectivement attribuée à l'existence d'un film liquide intergranulaire (1,3,4). Si donc la pénétration dans les joints est inexistante, il est normal de ne pas y constater la formation des cavités, mis à part le cas où il existe par ailleurs une certaine sursaturation en lacunes thermiques (34).

La deuxième condition paraît indiquer qu'il est nécessaire d'avoir un film liquide intergranulaire d'une certaine épaisseur minimale. Ceci implique un élargissement progressif des joints durant le contact avec le gallium liquide. Un tel élargissement peut être dû :

- soit à une mise en solution progressive de l'aluminium des cristaux adjacents dans le liquide intergranulaire ;
- soit à un phénomène de "dispersion spontanée" de l'aluminium dans le gallium, tel qu'il a été signalé par Rehbinder dans le cas du système S_n - Ga (9).

L'effet d'une mise en solution de l'aluminium dans le gallium est à rejeter, bien que le liquide puisse renfermer environ 5 % d'aluminium en poids à 50°C (31). Des essais de fragilisation par le *gallium saturé en aluminium* nous ont en effet montré que non seulement l'étalement superficiel et la fragilisation existant dans ce cas, mais que le "ressuage"du liquide à partir des joints en avant du front liquide est toujours effectif (Cf. § II.3.3). Par ailleurs, les essais de divers auteurs (34,35) ont montré que la formation de cavités intergranulaires n'est constatée qu'après certains traitements thermiques.

Quant au phénomène de "dispersion spontanée", il pourrait être observé aussi bien à la surface des éprouvettes recouvertes par un film de gallium liquide que dans les joints. Selon Rehbinder, la dispersion spontanée aboutit à la formation des particules colloïdales de 100 Å environ en présence du liquide. Dans le système Aℓ-Ga, il s'agit donc de mettre en évidence l'existence de particules colloïdales d'aluminium dans le gallium liquide. Bien que nous n'ayons obtenu aucune preuve expérimentale mettant en évidence le phénomène de "dispersion spontanée", son existence pourrait expliquer l'élargissement progressif des joints durant le contact avec le gallium liquide à 50°C.

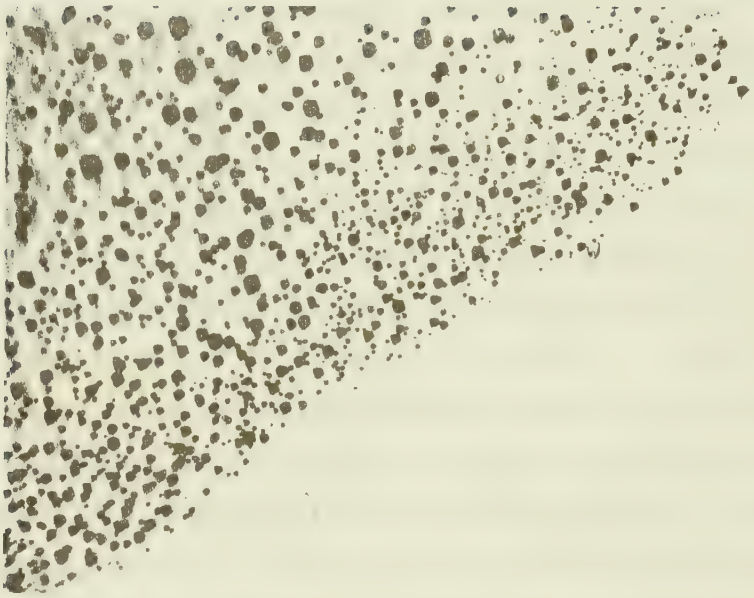


FIG.23. Cavités superficielles formées sur la surface de rupture intergranulaire d'un polycristal d'aluminium : la densité des cavités augmente lorsqu'on s'éloigne de la source initiale du gallium. (X 300)

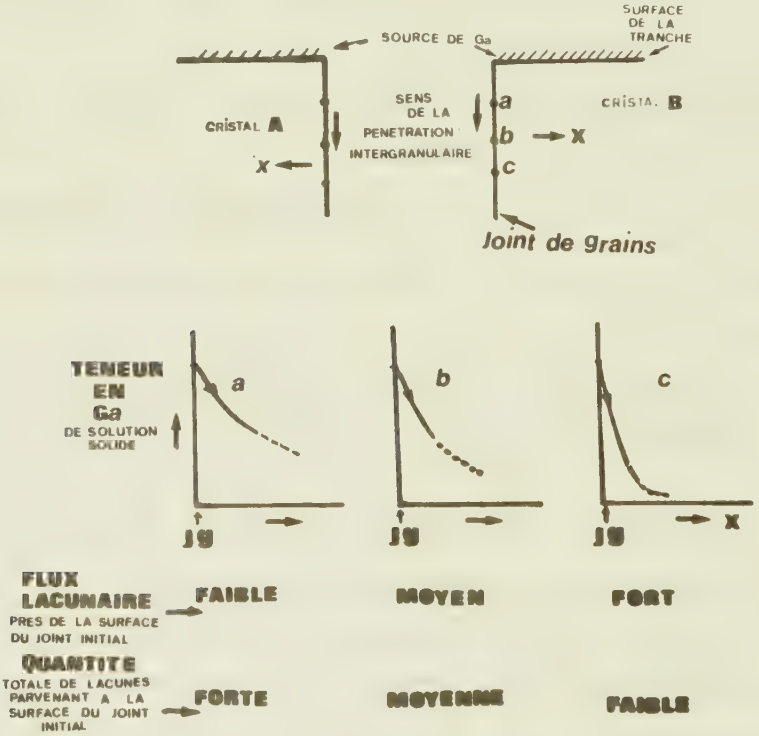


FIG.24. Représentation schématique du profil de composition de la solution solide Al-Ga au voisinage d'un joint de grain en fonction de la distance à la surface (source de Ga). Cf. Figure 23.

Afin de montrer que la présence d'un film liquide initial assez épais est bien indispensable au développement des cavités, nous avons procédé à l'expérience suivante :

Un polycristal à gros grain est fragilisé par un maintien d'une heure en présence du gallium liquide placé sur la tranche de l'éprouvette. Après la rupture au niveau d'un joint débouchant sur la tranche, le cristal est chauffé 1 heure à 200°C pour assurer la diffusion volumique du gallium à partir de la surface du joint libre. La micrographie (Figure 23) montre alors qu'il existe sur le joint des cavités "superficielles" dont le nombre et la taille dépendent de la distance à la source du gallium liquide initial (placée sur la tranche de l'éprouvette) :

- près de la source elles sont peu nombreuses mais grosses,
- leur taille diminue et leur densité augmente quand on s'éloigne de la tranche,
- elles n'existent plus au-delà d'une certaine distance de la tranche (rappelons ici que durant 1 h, une couche du liquide a envahi toute la surface du joint cassé).

Les résultats peuvent s'expliquer par l'existence d'un gradient d'épaisseur de la couche initiale du liquide: près de la tranche, il se forme une couche "épaisse" de la solution solide Aℓ-Ga (Figure 24a) en voie d'homogénisation, le gradient de concentration est alors faible ce qui produit un faible flux lacunaire en dépit d'un nombre important de lacunes pouvant parvenir à la surface. Loin de la source, le gradient est important (car la couche est mince) donc le flux lacunaire est élevé, mais le nombre de lacunes disponibles demeure faible. Par analogie avec la formation des "figures thermiques", plus le flux lacunaire est élevé plus le nombre de germes est important (cas correspondant à la Figure 24b), plus le nombre de lacunes est grand plus la taille des cavités est importante (cas de la Figure 24a). Ainsi il se produit de grosses cavités près de la tranche, tandis que loin de la tranche elles sont plus fines et plus nombreuses. En dessous d'une certaine épaisseur de couche (Figure 24c), les germes ne peuvent plus se développer (le nombre de lacunes parvenant à la surface est proportionnel à la quantité de gallium à diffuser) et l'on constate l'absence de cavités surperficielles.

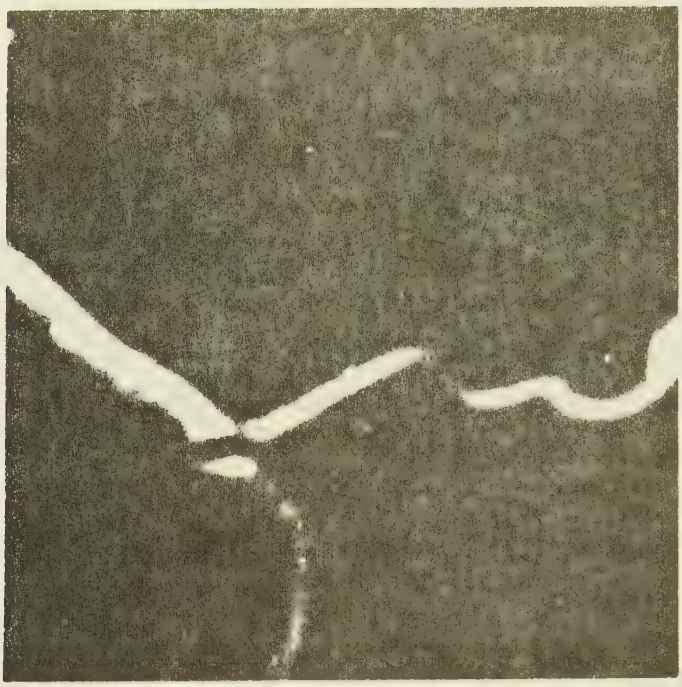


FIG.25. *Observation à la sonde ionique d'un joint après la diffusion volumique du gallium durant 3h à 300°C à partir d'un film intergranulaire de gallium liquide formé à 50°C. Noter la migration de joints (Image Ga)* **(X 200)**

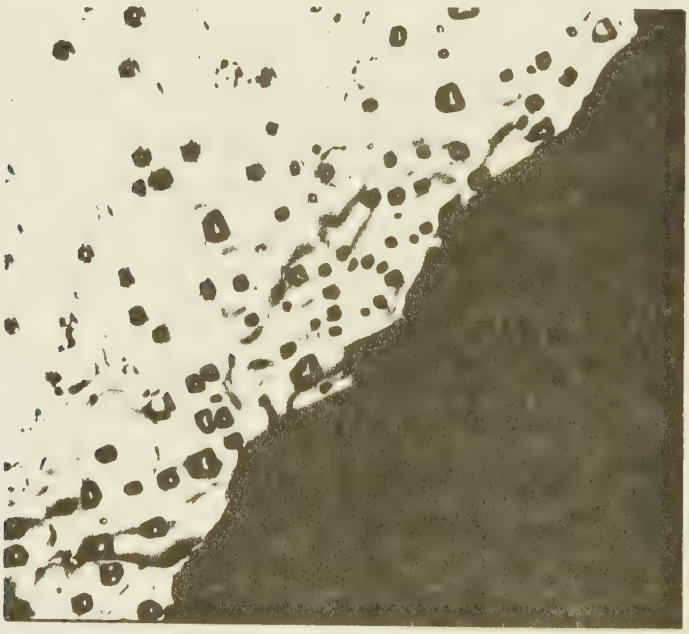


FIG.26. *Intersection d'une rupture intergranulaire avec la surface d'une éprouvette. Traitement identique à celui de la figure 25.* **(X 200)**

Ces résultats montrent qu'il faut une certaine épaisseur de gallium liquide afin de former des cavités, ce qui explique les durées importantes de contact nécessaires pour former des cavités intergranulaires, bien que les échantillons soient fragiles dans peu de temps.

II.3.2.2. Répartition des cavités.

En ce qui concerne la répartition des cavités, nous avons signalé que les cavités n'existent que dans des régions relativement planes de joints. Dans les autres régions on constate la présence de nombreuses marches (Cf. Figure 19) et il faut remarquer que les marches sont beaucoup moins fréquentes si les éprouvettes ne subissent pas le traitement de diffusion volumique de gallium.

La présence de marches peut être associée à une certaine instabilité de la position du joint durant le traitement de diffusion volumique*. On constate souvent en surface (donc avant la séparation des cristaux) une migration localisée des joints (Figures 25, 26). Nous pouvons donc supposer et nous en reparlerons au chapitre IV, que la diffusion volumique du gallium à partir des joints favorise leur migration à la faveur des lacunes fournies par la diffusion elle-même. Dans ces conditions, le nombre de lacunes disponible pour former des cavités peut n'être plus suffisant.

---

* Note : Bien entendu nous n'excluons pas la possibilité du cheminement local de la rupture dans l'un ou l'autre des cristaux adjacents, donc en dehors du joint lui-même au sens strict du terme. Une telle déviation de la fissure peut être également à l'origine de la formation des marches.

II.4. CONCLUSIONS.

Nos essais concernant la relation entre l'étalement superficiel du gallium liquide sur l'aluminium et sa pénétration intergranulaire montrent bien que si la vitesse d'étalement devient faible, par suite de l'accroissement de la température, la pénétration intergranulaire devient également très faible. Cependant, pour des températures comprises entre 125 et 175°C la pénétration est quasi nulle tandis que l'étalement superficiel subsiste encore.

La formation de cavités sur une surface préalablement recouverte d'un film liquide ou d'une solution solide riche en gallium formée in-situ a, d'autre part été attribuée à un effet Kirkendal lié à la diffusion volumique du gallium. La présence de cavités intergranulaires ayant également été constatée après les traitements de diffusion volumique , *nous avons pu montrer qu'effectivement la pénétration intergranulaire du gallium n'existe pas si le contact initial avec le liquide est effectué à une température supérieure à 125°C.* En ce qui concerne les cavités superficielles ou intergranulaires, leur formation résulte d'une ségrégation locale de lacunes produites par la diffusion volumique du gallium. Le flux de lacunes dépendant de la concentration initiale en Ga de la solution solide superficielle, de son épaisseur et du gradient de concentration en gallium dans la couche, nous pouvons expliquer l'influence de la température de diffusion sur la taille et la densité des cavités produites.

En ce qui concerne les cavités intergranulaires qui ne peuvent être produits par diffusion que si la durée de contact initial entre la source de gallium liquide et les joints est assez prolongée (beaucoup plus que celle nécessaire pour fragiliser les éprouvettes d'aluminium), nous avons été amené à envisager l'existence d'un phénomène de "dispersion spontanée" de l'aluminium dans le gallium même si le liquide est saturé en aluminium.

Enfin, nous avons signalé que la diffusion volumique du gallium à partir des joints favorise leur migration et nous verrons effectivement au chapitre IV que la présence de gallium dans l'aluminium *abaisse* la température de recristallisation de l'aluminium écroui.

CHAPITRE III

FRAGILITE TRANSITOIRE ET ACCROISSEMENT DE DUCTILITE DE L' ALLIAGE Aℓ-Fe À 0,03 % DE FER

Dans les chapitres précédents relatifs aux aspects généraux du comportement de l'aluminium à gros grains en présence de gallium liquide, nous avons constaté que :

- à 50°C, la diffusion volumique du gallium dans l'aluminium étant négligeable, l'absorption rapide du gallium est réalisée principalement au niveau des joints de grains ;

- la vitesse de pénétration intergranulaire du gallium liquide est maximale vers 50°C, elle décroît au fur et à mesure que la température augmente et s'annule vers 125°C ;

- entre 30°C et 125°C la pénétration intergranulaire du gallium liquide et la fragilisation concomitante sont des caractéristiques inhérentesau couple Aℓ solide-Ga liquide ;

- à partir de 200°C, la diffusion volumique du gallium devient assez importante pour conduire à la formation de cavités superficielles et intergranulaires*.

Par ailleurs, nous avons observé qu'à 50°C, l'absorption du gallium liquide par les joints des polycristaux d'aluminium à gros grains, bien que très rapide, est limitée. A 50°C, il est même impossible de déposer plus de 0,1 % de gallium en poids si la taille descristaux est de 0,5 cm^2 sans former une couche superficielle de gallium liquide à cette température. Ainsi les joints de grains ont une capacité limitée d'absorption du gallium liquide à 50°C.

De l'ensemble de ces résultats on pourrait conclure qu'il n'est guère envisageable de faire pénétrer des quantités assez importantes de gallium dans l'aluminium à 50°C et que la fragilisation intergranulaire est alors toujours associée.

---

* Note - En ce qui concerne les cavités intergranulaires, certaines conditions sont nécessaires et sont précisées au Chapitre II, § II.2.2.

L'étude suivante concerne l'absorption des quantités assez importantes de gallium liquide à 50°C, puisque celle-ci doit pouvoir être accrue en augmentant le nombre des joints de grains de l'aluminium. Par ailleurs, l'absorption d'une quantité donnée de gallium doit être d'autant plus vite réalisée que la taille de cristallites est plus réduite.

Dans cette optique nous avons donc cherché d'abord à réduire la taille des cristaux par un laminage important effectué sur des largets d'aluminium. A priori, il nous a paru assez évident que pour empêcher toute recristallisation entre la température ambiante et 200°C de l'aluminium dans l'état laminé, il fallait qu'il soit légèrement allié et nous avons d'abord choisi un alliage binaire synthétique contenant 0,03 % de Fe. L'addition du fer retarde en effet la recristallisation de l'aluminium (83). En outre, pour avoir des structures laminées semblables sur tous les échantillons d'aluminium, nous sommes partis de largets filés à la presse et non de largets bruts de coulée. Nous reviendrons sur ce choix ultérieurement.

Le laminage par passes croisées à 50°C minimise l'anisotropie des propriétés mécaniques (84, 85). C'est donc ce mode de déformation que nous avons choisi et nous verrons que c'est un élément essentiel qui conditionne les propriétés ultérieures (§ IV.4.1).

Dans la présente étude, nous avons d'abord cherché à réaliser une forte et rapide absorption du gallium liquide dans l'aluminium à 50°C et nous avons ensuite étudié la corrélation entre la taille des cristaux, la quantité de gallium absorbée à 50°C et les propriétés mécaniques de l'aluminium après la pénétration du gallium liquide. *La quantité de gallium introduite, la température et le temps de maintien sont les paramètres dont nous avons étudié l'influence.*

III.1. MODE OPERATOIRE.

III.1.1.Préparation des éprouvettes.

Un laminage de 85 % ($\frac{E - e}{E} \times 100$) a été réalisé à la température ambiante avec des passes croisées à 90°, inclinées à 45° par rapport à la direction de filage de façon à obtenir des tôles de 1,5 mm d'épaisseur. Le taux de réduction entre deux passes successives est maintenu entre 1 et 2 % de l'épaisseur restante.

Des éprouvettes plates de dimensions utiles 19 x 3 x 1,5 mm sont alors prélevées par un estampage des tôles laminées, l'estampage étant effectué selon différents angles par rapport à la direction du filage initial.

III.1.2.Dépôt de gallium liquide.

Après un décapage chimique ou un polissage électrolytique dans le bain jacquet, le gallium liquide est déposé sur une face seulement du corps des éprouvettes, ce qui représente une surface de 0,6 cm^2. Une pesée permet de connaître la quantité de gallium effectivement déposée, l'excès éventuel par rapport à la masse prévue étant éliminé à l'aide d'une bande adhésive.

Après le dépôt superficiel du gallium liquide, les éprouvettes séjournent entre 50 et 200°C durant des temps variables avant la détermination des caractéristiques mécaniques en traction.

III.1.3.Essais de traction.

Les essais de traction sont réalisés avec une machine "Testatron" (sensibilité 50 ou 100 daN pour toute l'échelle) qui peut être équipée soit d'un four pour les essais à des températures supérieures à l'ambiante, soit d'un bain d'alcool refroidi pour les températures inférieures. Un dispositif thermostatique permet alors d'effectuer des essais de traction des températures bien régulées ($\pm$ 2°C).

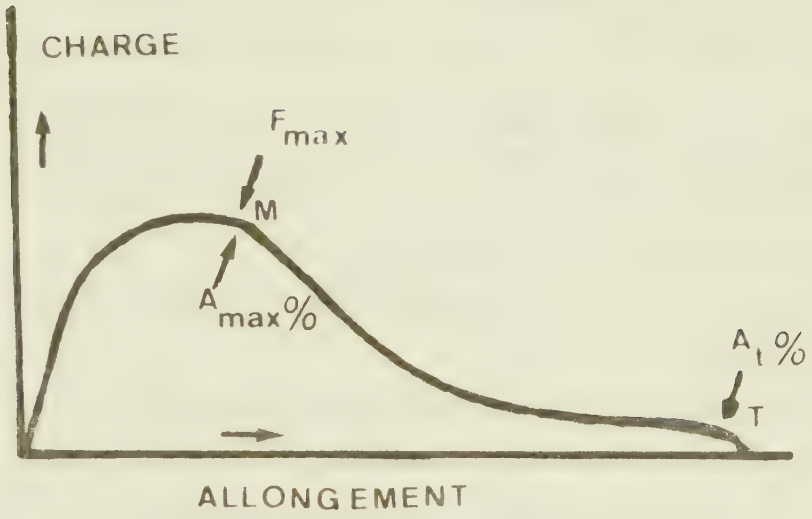


FIG.27. *Courbe de traction d'un matériau présentant un caractère superductile ou superplastique (représentation schématique).*

Les essais de traction sont effectués à des vitesses comprises entre 0,2 à 20 % par minute et à des températures allant de 0 à ± 50°C. Cependant, la plupart des essais sont effectués à 50°C à une vitesse d'allongement initiale fixée à 2 % par minute ($\dot{\varepsilon}_0$ = 0,02 m n^{-1}). *Les essais n'ont donc pas été réalisés en maintenant ε constant durant toute la déformation.*

III.1.4.Définition des caractéristiques mécaniques étudiées.

Dans le Chapitre IV nous étudierons plus particulièrement l'allure des courbes de traction obtenues dans le cas de l'alliage Aℓ-Ti imprégné par du gallium. Mais dès maintenant, il convient de définir les paramètres étudiés à partir des courbes de traction enregistrées.

La figure (27) montre schématiquement l'aspect des courbes de traction obtenues. Dans cette étude, nous déterminerons les caractéristiques suivantes:

$\sigma_{0,2}$ limite élastique à 0,2 % de déformation

σ_{max} contrainte au point m, correspondant à la charge maximale avant striction localisée.
Dans le cas des échantillons dans l'état fragile, on considère σ_R, la contrainte atteinte avant la rupture.

A_{max}% Allongement au point m où la charge est maximale.

A_{Total}% Allongement au point T.

Dans ce chapitre, nous n'insisterons pas sur la signification physique de ces paramètres. Nous reviendrons sur ces paramètres dans le Chapitre IV.

III.2. RESULTATS OBTENUS.

III.2.1. Isotropie des propriétés mécaniques de l'aluminium fortement laminé.

Les caractéristiques mécaniques en traction à 50°C en fonction de la direction de traction par rapport à celle du filage initial et pour $\dot{\varepsilon}_o = 0{,}02\ m\ n^{-1}$, sont rassemblés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Direction de l'estampage par rapport à celle du filage initial	Caractéristiques mécaniques en traction à 50°C		
	$\sigma_{0,2}$ X 10^7 Pa	σ_{max} X 10^7 Pa	A_{Total} %
I perpendiculaire (à 45° des directions du laminage)	8,5	9,2	15 ± 2
II parallèle (à 45° des directions du laminage)	8,7	9,4	15 ± 2
45° inclinée à 45° (parallèle à une des directions du laminage)	8,5	9,0	15 ± 2

Comme on pouvait s'y attendre, nous constatons que les valeurs de $\sigma_{0,2}$ et σ_{max} sont assez élevées et que les caractéristiques mécaniques ne dépendent pas de la direction de l'estampage. Ceci confirme que le laminage bidirectionnel réduit considérablement l'anisotropie des propriétés mécaniques constatée à la suite du laminage unidirectionnel (85).

L'allongement de ces éprouvettes laminées avec des passes croisées est cependant plus élevé que celui des échantillons laminés unidirectionnellement.

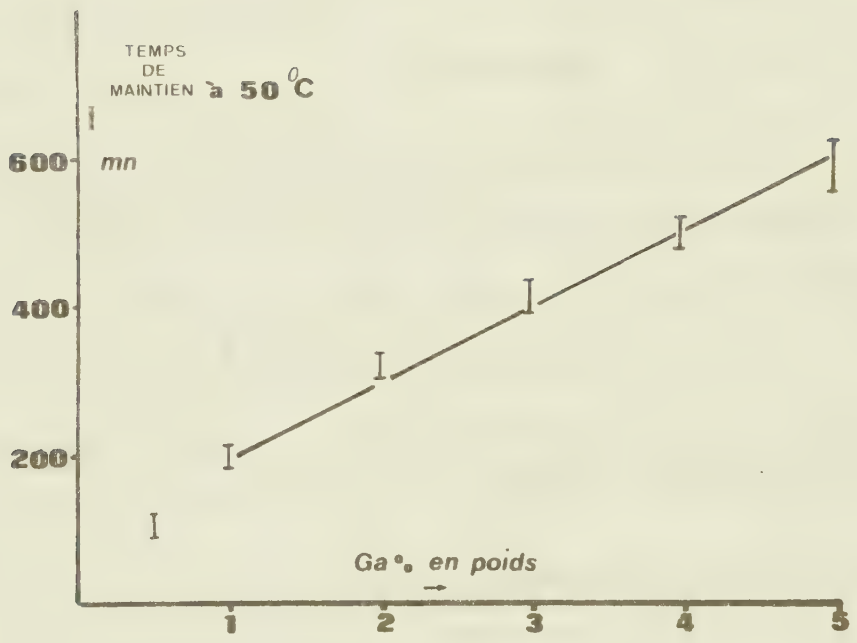


FIG.28.Temps de maintien à 50°C nécessaire pour l'absorption du gallium par une éprouvette d'aluminium à 0,03% fer laminée de 85 % à la température ambiante, en fonction de la quantité de gallium.

III.2.2.Absorption du gallium liquide à 50°C dans l'aluminium laminé de 85%.

Le maintien des éprouvettes à 50°C à la suite du dépôt de gallium liquide, conduit à l'absorption du gallium liquide superficiel au bout d'un temps d'autant plus long que la masse de gallium déposée est plus importante (Figure 28 et tableau VIII). Les temps indiqués sur la courbe montrent la durée du maintien à 50°C au bout de laquelle il n'est plus possible de prélever du gallium liquide superficiel au moyen d'une bande adhésive.

TABLEAU VIII

Etat des échantillons	Quantité relative de gallium déposée (% en poids)	Temps de maintien pour l'absorption du gallium à 50°C (en minutes)
Aℓ-Fe à 0,03% Fe recristallisé à grains de 10-50 mm^2	0,1	9000
Aℓ-Fe à 0,03% Fe laminé de 85 %	1	200 - 230
	2	300 - 330
	3	390 - 430
	4	480 - 520
	5	550 - 620

Rappelons qu'une étude analogue sur des échantillons d'aluminium recristallisés à gros grains de 10 à 50 mm^2 a montré qu'il n'est pas possible de faire pénétrer même des quantités de gallium aussi faibles que 0,1 % en poids. Dans ce cas, nous constatons que les joints de grains de l'aluminium sont toujours fragilisés et que la couche liquide superficielle demeure après 150h de séjour à 50°C.

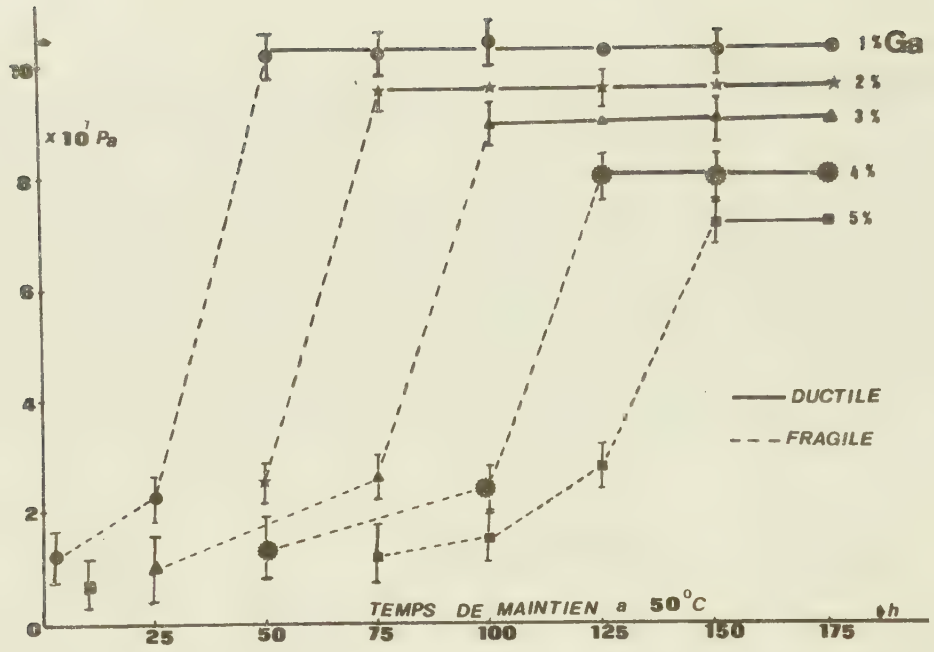


FIG.29. Evolution de σ_R (état fragile) et de σ_{max} (état ductile) en fonction du temps de maintien à 50°C et de la quantité de Ga absorbée (échantillons initialement laminés de 85 %).

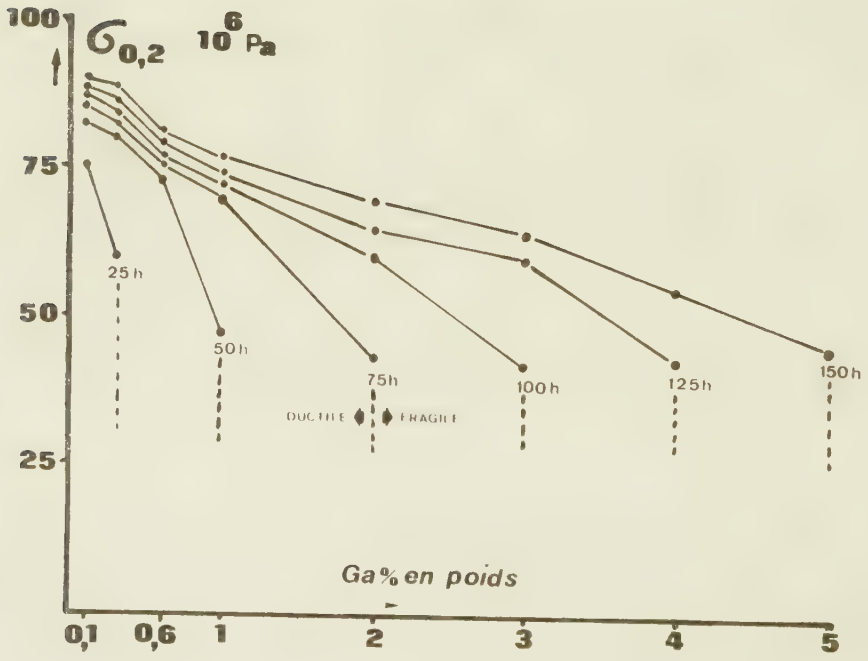


FIG.30. Variation de $\sigma_{0,2}$ en fonction de la quantité de gallium absorbée et du temps de maintien à 50°C (échantillons initialement laminés de 85 %).

Le résultat de notre étude montre que l'absorption du gallium peut être par contre très importante à 50°C dans le cas des échantillons ayant subi un laminage croisé de 85 % à partir des largets filés à la presse (Tableau VIII).

III.2.3.Evolution des propriétés mécaniques après la pénétration du gallium dans l'aluminium laminé de 85%.

Après l'absorption du gallium liquide à 50°C, *les éprouvettes peuvent être facilement manipulées sans risque de rupture intempestive, ce qui n'est pas le cas des échantillons à gros grains.*

Les essais de traction effectués à 50°C sitôt après la pénétration complète du gallium liquide déposé sur les éprouvettes fortement laminées ont montré que celles-ci sont effectivement fragiles. Mais, *au fur et à mesure que le temps de maintien à 50°C se prolonge, les échantillons deviennent d'abord de plus en plus résistants puis de plus en plus ductiles. Ainsi la fragilité transitoire dans le cas des échantillons fortement laminés n'est que transitoire à 50°C.*

Les Résultats de traction figurant sur les figures 29 et 30 montrent *que les caractéristiques mécaniques des échantillons après la pénétration du gallium liquide dépendent d'une part de la quantité de gallium absorbée et d'autre part du temps de maintien à 50°C avant les essais de traction à cette même température.*

Rappelons qu'une étude analogue sur des échantillons à grains de 3-4mm a montré qu'il n'est pas possible de les rendre ductiles, quel que soit le temps de maintien à 50°C lorsque la quantité relative de gallium déposée est de l'ordre de 0,1 % en poids.

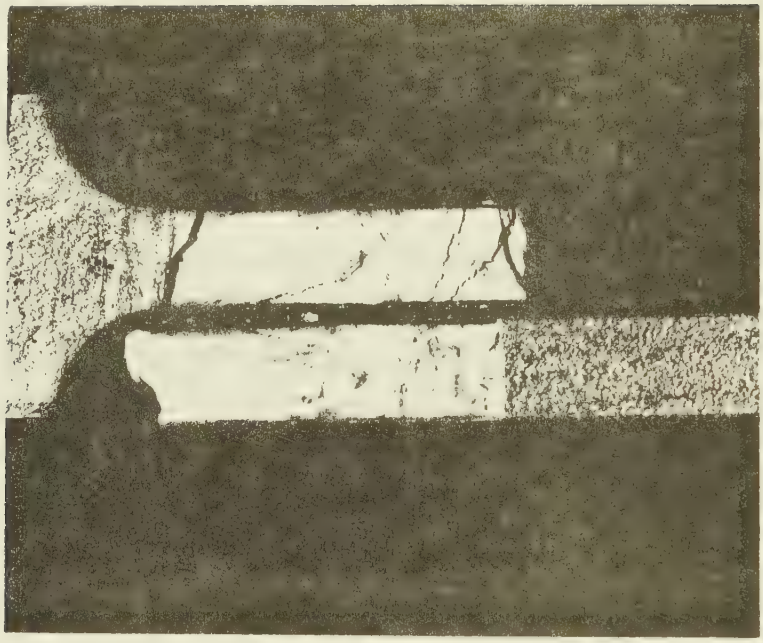


FIG.31. *Rupture feuilletée d'un échantillon fragile d'aluminium laminé de 85 % contenant 1 % de gallium et maintenu 25h à 50°C (le recto et le verso de la zone de rupture apparaissent en clair sur la macrographie).* **(X 4)**

III.2.3.1. Rôle de la quantité de gallium absorbée à 50°C.

Etat fragile.

La quantité de gallium absorbée déterminé non seulement le temps de maintien à 50°C nécessaire à la disparition de la fragilité, mais aussi les propriétés mécaniques des éprouvettes dans l'état fragile. Nos résultats nous amènent à faire les remarques suivantes :

- Immédiatement après la pénétration totale du gallium liquide dans l'aluminium réalisée à 50°C, donc après des temps d'autant plus longs que la quantité de gallium déposée est plus importante, la charge de rupture σ_R est plus faible lorsque la quantité de gallium absorbée est plus élevée. Cependant, toutes les ruptures sont de type fragile (Figure 31). Les résultats résumés dans le Tableau (IX) montrent que l'influence de la quantité de gallium sur σ_R est plus nette quand elle est inférieure à 0,6 % en poids. Au-delà de cette valeur, la diminution de σ_R est plus ou moins masquée par la dispersion des résultats.

TABLEAU IX

Quantité relative de gallium absorbée (% en poids)	Temps de maintien à 50°C (minute)	Charge de rupture à 50°C X 10^7 Pa	
		MINI	MAX
0,1	45	4,5	6
0,3	90	3	3,7
0,6	120	2	2,5
1	200	1	1,5
3	450	1	1,5
5	650	0,7	1,2

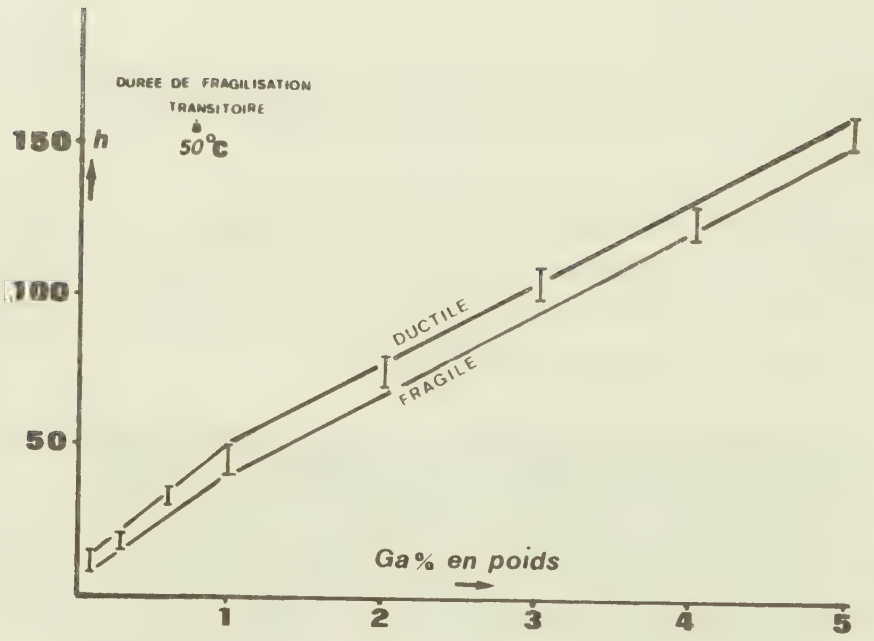


FIG.32. Durée de la fragilité transitoire à 50°C en fonction de la quantité de gallium absorbée (état initial laminé de 85 %).

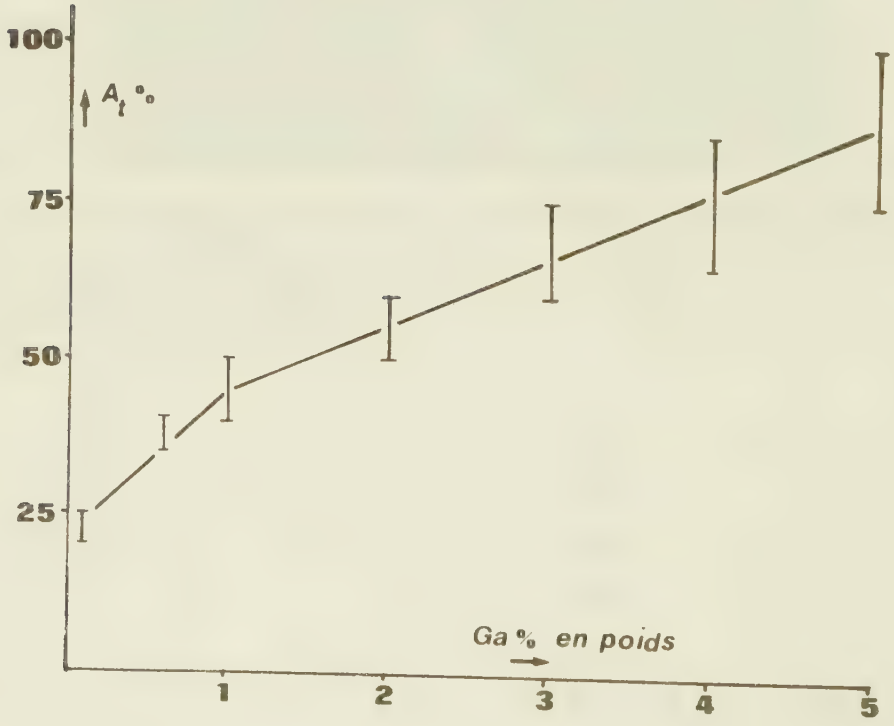


FIG.33. Influence de la quantité de gallium absorbée à 50°C sur la ductilité des échantillons, préalablement laminés de 85 % sitôt après la transition fragile-ductile.

- Lorsque les temps de maintien à 50°C sont identiques, mais correspondent évidemment pour tous les échantillons à une absorption complète du gallium liquide, la valeur de σ_R des éprouvettes fragiles est moins élevée quand la quantité de gallium est plus importante (Tableau X).

TABLEAU X

Temps de maintien à 50°C	Quantité de gallium (% en poids)	σ_R à 50°C * X 10^7Pa	
		MINI	MAXI
25 h	1	2,2	2,7
	3	1	1,5
	5	1	1,5
50 h	2	2	2,5
	5	1	1,8

* valeurs obtenues avec 3 éprouvettes

Transition Fragile-Ductile.

- La durée de fragilisation transitoire est d'autant plus élevée que la quantité de gallium absorbée est plus importante (Figure 32). Ainsi le temps de maintien à 50°C pour faire apparaître la ductilité passe de 50 h à 150 h lorsque la quantité relative de gallium passe de 1 % à 5 % en poids.

- A la fin de la période de fragilisation transitoire, les échantillons acquièrent une ductilité d'autant plus importante que la "quantité de gallium" est plus élevée (Figure 33). Cependant, l'accroissement de la ductilité avec la quantité de gallium absorbée est marquée par la dispersion des résultats (Tableau XI).

TABLEAU XI

Quantité relative de gallium absorbée à 50°C (% en poids)	Temps de maintien à 50°C (en heures)	Allongement total* à 50°C au moment de la transition "fragile-Ductile"	
		MINI %	MAXI %
0		13	17
0,1	8	20	25
0,6	35	35	40
1	50	40	50
3	100	60	75
5	150	75	100

* valeurs obtenues avec 3 éprouvettes

- La valeur de la limite élastique $\sigma_{0,2}$ au moment de la transition de l'état fragile à l'état ductile (après un temps de maintien à 50°C d'autant plus long que la quantité de gallium absorbée est plus forte) est indépendante de la quantité de gallium absorbée lorsque celle-ci est supérieure à 0,3 % en poids (Tableau XII). Pour des quantités de gallium inférieures à 0,3 %, la valeur de $\sigma_{0,2}$ est supérieure à celle observée sur des échantillons comportant plus de 0,3 % en poids de gallium.

TABLEAU XII

Quantité relative de gallium absorbée (% en poids)	Temps de maintien à 50°C (en heures)	$\sigma_{0,2}$ au moment de la transition à l'état ductile X 10^7 Pa
0,1	8	6,7
0,3	15	5,5
0,6	35	4,7
1	50	4,5
3	100	4,5
5	150	4,5

Etat ductile.

-Dans l'état ductile, pour un temps de maintien donné, la limite élastique $\sigma_{0,2}$ est moins élevée dans le cas des échantillons contenant plus de gallium (Tableau XIII).

TABLEAU XIII

Temps de maintien à 50°C (en heures)	Quantité relative de gallium absorbée (% en poids)	$\sigma_{0,2}$ X 10^7 Pa
175	1	8
	2	7,5
	3	7
	4	6
	5	5

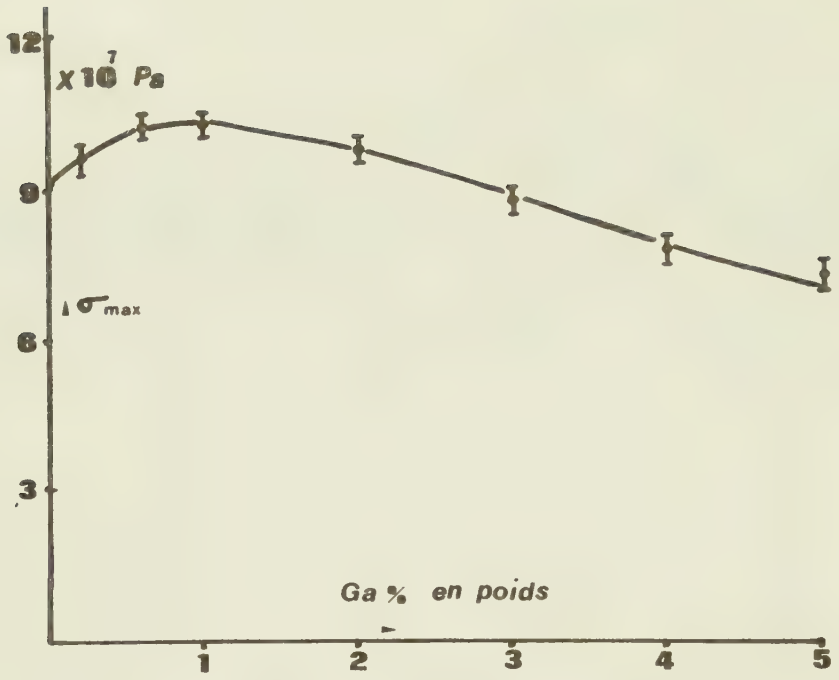


FIG.34. Variation de σ_{max} des échantillons laminés de 85 % en fonction de la quantité de gallium absorbée à 50°C.

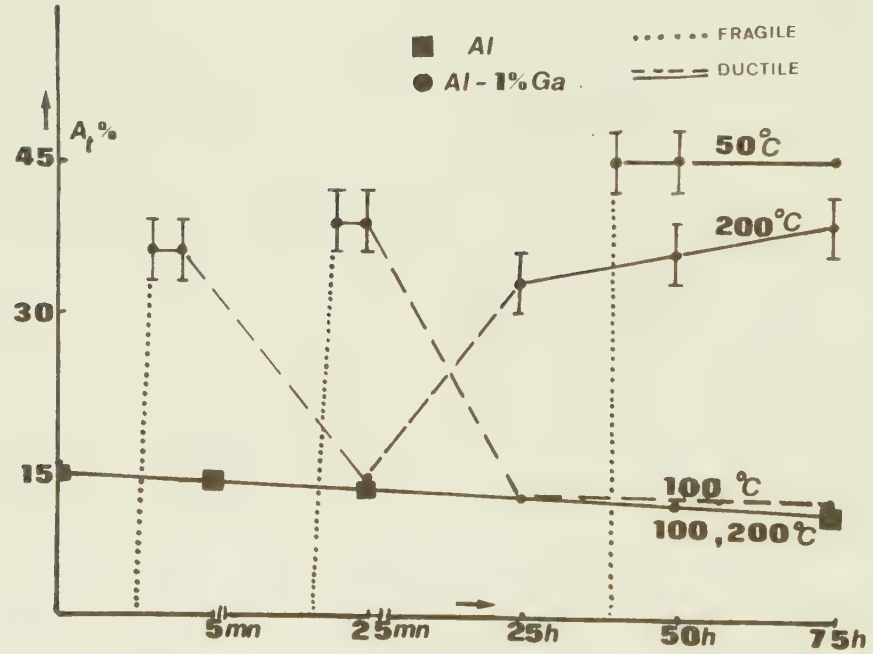


FIG.35. Influence de la température et du temps de maintien sur la ductilité de l'Al à 0,03% Fe laminé de 85 % et contenant 1 % en poids de gallium (noter que l'évolution de la ductilité est négligeable en l'absence de gallium).

Au délà de 1 % de gallium en poids, la contrainte maximale σ_{max} est d'autant plus faible que la quantité de Ga absorbée est plus forte (Figure 34). Par contre, pour des quantités de gallium comprises entre 0 et 0,6 %, la valeur de σ_{max} semble augmenter légèrement avec la quantité de gallium.

EN RESUME, nous pouvons conclure que :

- la période de fragilisation transitoire est plus élevée pour les échantillons ayant absorbé la plus grande quantité de gallium ;

- la limite élastique $\sigma_{0,2}$ au moment de la réapparition de la ductilité est de l'ordre de 4,5 X 10^7 Pa lorsque la quantité de gallium absorbée est supérieure à 0,6 % en poids ;

- la ductilité est d'autant plus forte et la contrainte maximale σ_{max} d'autant plus faible que la quantité de gallium est plus élevée.

III.2.3.2. Rôle du temps de maintien à 50°C.

Nous avons vu ci-dessus que les caractéristiques mécaniques des échantillons imprégnés par du gallium évoluent en fonction du temps de maintien à 50°C : *outre la transition de l'état fragile à l'état ductile, le temps de maintien conditionne la limite élastique et la ductilité des échantillons.*

Etat fragile.

- La charge de rupture des échantillons contenant une quantité de gallium donnée augmente alors en fonction du temps de maintien à 50°C (Tableau XIV).

TABLEAU XIV

Quantité de Ga absorbée	Temps de maintien à 50°C	σ_R X 10^7 Pa
1 %	3 h	1,2 - 1,7
	10 h	1,2 - 1,7
	25 h	2 - 2,5
	40 h	3,5 - 4,5

Etat ductile.

Lorsque le temps de maintien est suffisant pour atteindre l'état ductile, la limite élastique pour une quantité donnée de gallium absorbée, augmente avec le temps de maintien à 50°C (Figure 30 et Tableau XV). Cet accroissement de la limite élastique est plus important dans les premiers temps qui suivent la réapparition de la ductilité (Tableau XVI) et l'augmentation de la

TABLEAU XV

Quantité relative de Ga absorbée à 50°C	Temps de maintien à 50°C	Limite élastique $\sigma_{0,2}$ X 10^7 Pa
1 %	50 h	4,5
	75 h	7,0
	100 h	7,5
	175 h	8,0

limite élastique est alors plus notable dans le cas des échantillons comportant le moins de gallium (Tableau XVI).

TABLEAU XVI

Quantité relative de Ga absorbée (% en poids)	Temps de maintien à 50°C (en h)		Limite élastique X 10^7 Pa		Accroissement de la limite élastique $\Delta\sigma = \sigma_{II} - \sigma_I$
	I	II	σ II	σ I	
1	50	75	7	4,5	2,5
2	75	100	4,5	6	1,5
4	125	150	4,5	5,5	1,0
5	150	175	4,5	5,0	0,5

La ductilité des éprouvettes d'abord peu affectée par le temps de maintien à 50°C diminue lorsque celui-ci est extrêmement prolongé. Cet effet est cependant plus marqué lorsque les échantillons sont faiblement imprégnés. A titre d'exemple, les allongements A_{max} % obtenus sur des échantillons comportant 1 % de gallium passent de 40-50 % après 50 h de maintien, à 20-25 % après 375 h de maintien à cette température (Tableau XVII).

TABLEAU XVII

Quantité relative de Ga absorbée (% en poids)	Temps de maintien à 50 °C	Allongement %
0,1	15 h	20 ± 2
	50 h	10 ± 2
1	50 h	45 ± 5
	375 h	25 ± 5

III.2.3.3. Rôle de la température de maintien.

Les observations précédentes telles que la réapparition de la ductilité au bout d'un temps de maintien à 50°C d'autant plus long que la quantité de gallium absorbée est plus forte et l'augmentation de la limite élastique $\sigma_{0,2}$ avec le temps de maintien, révèlent que des processus diffusionnels modifient les caractéristiques mécaniques de l'aluminium imprégné par du gallium à 50°C.

Afin de mieux préciser le rôle de la température de maintien, nous l'avons fait varier dans le cas d'échantillons préalablement imprégnés par 1 % en poids de gallium durant 3 h à 50°C. Les résultats obtenus sont résumés sur la Figure 35. Ils permettent de faire les remarques suivantes :

o Rôle de la température sur la disparition de la fragilité:
Le temps nécessaire pour faire disparaître la fragilité des éprouvettes est d'autant plus court que la température de maintien est plus élevée. Ainsi, les temps de maintien à 50°C, 100°C et 200°C nécessaires pour constater la réapparition de la ductilité sont respectivement 40-50h, 20-25 mn et 3-5 mn.

o Rôle du temps de maintien sur la ductilité :

pour une température de maintien de 50°C, la ductilité des échantillons imprégnés par 1 % en poids de gallium demeure invariable pour des temps de maintien allant de 50 à 150 h. Lorsque la durée de séjour est plus importante, la ductilité des échantillons décroît très légèrement. Après 375 h à cette température les échantillons présentent 25 % d'allongement total au lieu de 45 % après seulement 50 h. L'évolution de la ductilité des échantillons à 50°C est donc très lente (Cf. Tableau XVII).

pour une température de maintien de 100°C, l'allongement total diminue au fur et à mesure que le temps de séjour à cette température est plus prolongé au-delà du temps minimum nécessaire pour faire disparaître la fragilisation initiale de l'éprouvette (Figure 35). Après 25 h de maintien à cette température, l'allongement total obtenu sur des éprouvettes contenant 1 % en poids de gallium n'est plus que de 15 % environ. Ensuite la ductilité n'évolue que très peu avec le temps de maintien à cette température.

pour une température de maintien de 200°C, la ductilité des échantillons décroît assez rapidement sitôt que le temps de maintien dépasse 3 à 5 minutes (Figure 35). A titre d'exemple, l'allongement obtenu sur des éprouvettes diminue de 30 % à 15 % lorsque le temps de séjour passe de 3-5 minutes à 20-25 minutes. Pour des temps supérieurs à 20 h environ, nous constatons une nouvelle augmentation de la ductilité des échantillons. Comme l'indique la Figure 35, l'allongement qui est de 30 % après 3-5 minutes passe à 15 % après 20-25 minutes puis il réaugmente pour atteindre environ 30 % lorsque les temps de séjours sont supérieurs à 20 h à 200°C.

EN RESUME, l'accroissement de la température de maintien après l'imprégnation des échantillons par le gallium liquide à 50°C a trois effets :

- le temps de maintien nécessaire à la réapparition de la ductilité est d'autant plus réduit que la température est plus élevée (Tableau XVIII)

TABLEAU XVIII

Température de maintien	Temps de maintien nécessaire pour faire disparaître l'état fragile
50 °C	50 h
100 °C	20-25 minutes
200°C	3-5 minutes

- la ductilité diminue pour des temps de maintien prolongés et ce d'autant plus rapidement que la température de maintien est plus élevée (Tableau XIX, Cf. Figure 35).

TABLEAU XIX

Température de maintien	Temps de maintien durant lequel l'allongement diminue de 20% env.
50 °C	300 h
100 °C	10 h
200 °C	20 minutes

- pour des temps de maintien assez longs et à des températures assez élevées, la ductilité est à nouveau accrue.

III.2.4.Rôle de l'état structural des échantillons avant la pénétration intergranulaire du gallium liquide.

Pour un aluminium de pureté donnée, l'état structural des échantillons dépend d'une part de l'état initial du matériau et d'autre part du taux de laminage pour un état initial donné.

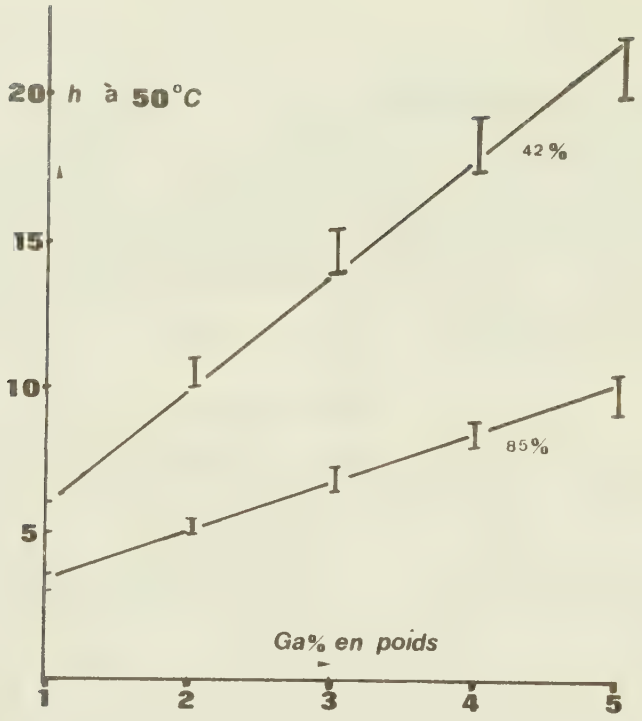


FIG.36.Temps de maintien à 50°C nécessaire pour l'absorption du gallium par une éprouvette d'Al laminé de 42 % à la température ambiante, en fonction de la quantité de gallium.

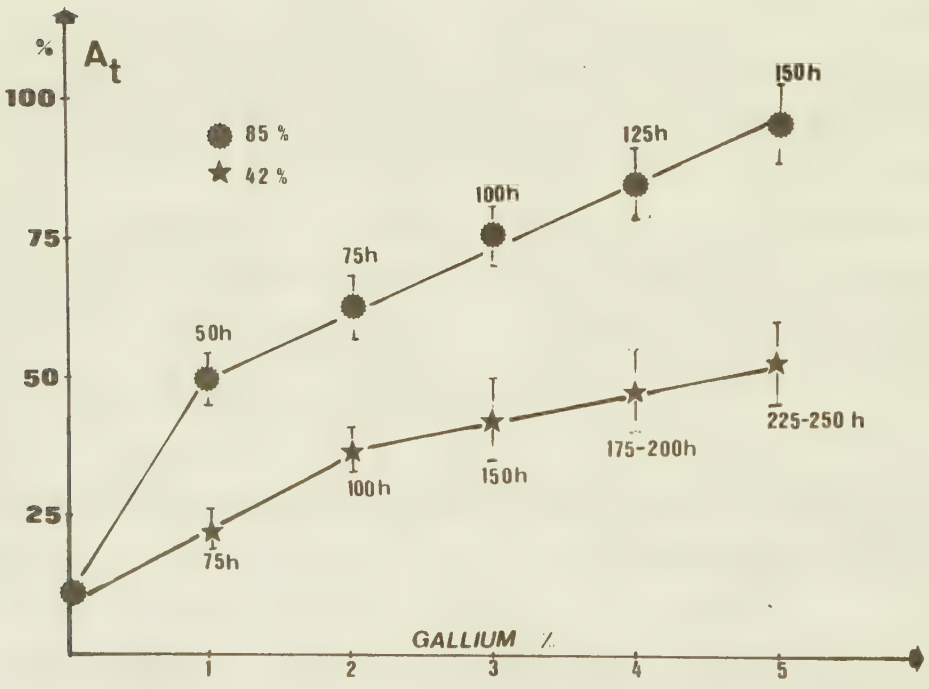


FIG.37.Accroissement de ductilité à 50°C des échantillons laminés de 42 % ou de 85 % avec la quantité de Ga absorbée.

III.2.4.1. Rôle du taux global de laminage.

Pour cette étude nous avons effectué un laminage de 42 % sur des largets d'aluminium filés à la presse. L'épaisseur initiale des largets est choisie pour conduire à des tôles de 1,5 mm d'épaisseur après 42 % de laminage, tout en respectant le mode de laminage déjà décrit (Cf. § III.1.1).

Les résultats relatifs à la pénétration du gallium liquide à 50°C et l'évolution des propriétés mécaniques en traction sont résumés dans les figures 36 et 37 et dans les Tableaux XX, XXI et XXII.

Influence sur l'absorption du gallium liquide à 50°C (Figure 36). La vitesse d'absorption du gallium liquide à 50°C est relativement lente comparée à celle constatée avec l'aluminium laminé de 85 %. Tandis qu'il faut 10h environ à 50°C pour l'absorption complète de 5 % en poids de gallium avec l'aluminium laminé de 85 %, le temps de maintien requis pour l'absorption de cette quantité est de l'ordre de 20-22 h dans le cas des éprouvettes obtenues par laminage croisé de 42 % (Tableau XX).

TABLEAU XX

Taux de laminage	Quantité relative de Ga déposée (% en poids)	Temps acquis pour l'absorption à 50 °C
42 %	1	6-7 h
	2	10-11h
	3	13-15h
	4	17-18h
	5	20-22h
85 %	1	3-3h30'
	2	4-4h30'
	3	6h30-7h
	4	8-8h40'
	5	9-10h20'

Influence sur les propriétés mécaniques en traction à 50°C. Après la pénétration du gallium liquide et le maintien prolongé à 50°C, l'évolution des propriétés mécaniques est sensiblement analogue à celle décrite dans le cas des éprouvettes obtenues par le laminage de 85 % par passes croisées. Cependant, pour un taux global de 42 %, nous constatons les modifications suivantes :

- pour une quantité donnée de gallium absorbée, le temps de maintien à 50°C nécessaire pour faire disparaître la fragilisation est plus élevé (Tableau XXI)

TABLEAU XXI

Quantité relative de Ga absorbée (% en poids)	Temps de maintien à 50 °C pour la réapparition de la ductilité	
	Laminage de 42 %	Laminage de 85 %
1	75 h	40- 50 h
2	100 h	70- 80 h
3	150-160 h	100-110 h
4	175-200 h	120-130 h
5	225-250 h	150-160 h

- après un temps de maintien à 50°C fixé, la limite élastique $\sigma_{0,2}$ pour une quantité donnée de gallium est plus importante (Tableau XXII)

TABLEAU XXII

Taux de laminage	Quantité relative de Ga donnée	Temps de maintien à 50°C	Limite élastique X 10^7 Pa	Remarques
42%	0		8,5	
	1 %	25 h		Fragile
	1 %	50 h		Fragile
	1 %	75 h	8,2	Ductile
85%	0		8,5	
	1 %	25 h		Fragile
	1 %	50 h	4,7	Ductile
	1 %	75 h	7,0	Ductile

- pour une quantité de gallium absorbée et un temps de maintien à 50°C donné, l'allongement total est environ 2 fois moindre dans le cas des échantillons laminés de 42 % (Figure 37).

III.2.4.2. Rôle de l'état initial du matériau.

Nous avons comparé dans le Tableau XXIII les résultats obtenus avec un aluminium contenant 0,03 % de fer après un laminage de 85 % à partir de deux états initiaux :

- l'un brut de coulée qui comporte de gros cristaux non-equiaxes,
- l'autre filé à la presse qui présente de fins cristaux de 20 à 30µm.

TABLEAU XXIII

Etat initial	Quantité relative de Ga	Temps de maintien à 50°C	Caractéristiques mécaniques en traction à 50°C			
			$\sigma_{0,2}$ X10^{7}Pa	σ_{max} X10^{7}Pa	A_{Total} %	Remarques
Brut de coulée	0	0	8,5	9,2	10 ± 2	
	1 %	25 h				Fragile
		50 h				Fragile
		75 h	8,5	8,8	10 ± 2	Ductile
Filé à la presse	0		8,5	9,2	15 ± 2	
	1 %	25 h				Fragile
		50 h	4,5	10,5	45 ± 5	Ductile
		75 h	7,0	10,5	45 ± 5	Ductile

A partir de ces résultats, nous constatons que la ductilité est plus forte lorsque les éprouvettes sont préparées à partir des largets filés à la presse donc à grains initiaux très fins ; en outre le temps de maintien requis pour faire disparaître la fragilité est plus faible.

La limite élastique, pour une quantité de gallium absorbée et pour un temps de maintien à 50°C identiques est plus élevée dans le cas des éprouvettes obtenues par un laminage croisé de 85 % sur des largets bruts de coulée et présentant une structure à gros grains non équiaxe.

III.2.5. Etude structurale des échantillons.

Les résultats décrits antérieurement (Cf. § III.2.4) montrent que l'état structural des échantillons après le laminage conditionne la vitesse d'absorption du gallium liquide à 50°C et l'évolution ultérieure des caractéristiques mécaniques à cette température. Par ailleurs, cette évolution semble pouvoir être associée à des phénomènes de diffusion du gallium dans l'aluminium. Pour mieux comprendre ces phénomènes, une étude structurale des éprouvettes avant et après l'imprégnation par le gallium est nécessaire.

A cette fin, la structure a été examinée d'une part par microscopie optique sur des échantillons imprégnés de gallium, d'autre part par microscopie électronique sur des lames minces préparées à partir de tôles laminées.

III.2.5.1. Examens au microscope optique.

Méthode de détermination de la taille des cristallites.

Après un laminage soit de 85 % soit de 42 % sur des largets filés à la presse, les cristallites sont de trop faibles dimensions pour être vus au microscope optique après une attaque macrographique.

La taille des cristallites a été évaluée initialement grâce à une légère traction des éprouvettes brutes de laminage, mais la faible ductilité de ces échantillons limite les déchaussements aux joints à la zone de striction et les valeurs déduites risquent de ne pas être représentatives de la taille moyenne des cristallites.

Par ailleurs, après une imprégnation par le gallium qui confère aux échantillons laminés une forte ductilité, l'évaluation de la taille des cristallites devient plus aisée sur l'ensemble du corps des éprouvettes tractionnées. Enfin, dans le cas des échantillons imprégnés par du gallium, les cristallites peuvent être révélés par une attaque électrochimique sous une tension de 19 volts dans un bain composé de 200cc d'acide perchlorique et de 800cc d'alcool éthylique à la température de 5°C.

Avant de présenter les résultats de cette étude, *il convient de préciser que les frontières entre les cristallites que l'on révèle dans les échantillons imprégnés de gallium, soit par attaque électrochimique soit par traction, sont en fait celles où du gallium est localisé. La taille réelle des cristallites peut donc être différente*, mais on trouve qu'elle dépend d'une part du taux de laminage et d'autre part de l'état initial des largets.

FIG.38. Cristallites entourés par une solution solide Al-Ga révélée par une attaque électrochimique (laminage de 42 %). (X 500)

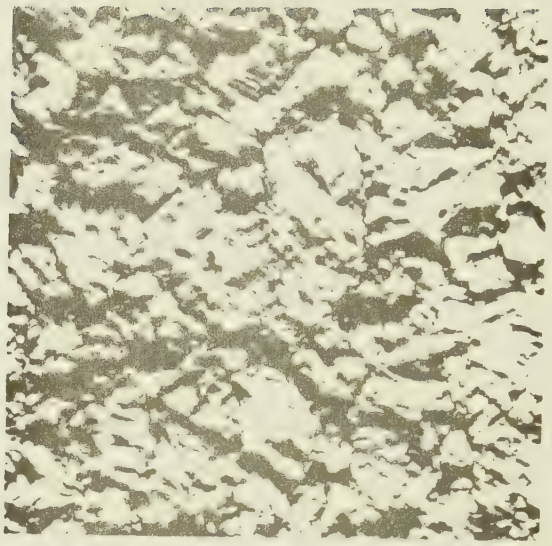


FIG.39. Cristallites révélés par traction à 50°C (état laminé de 42 %). (X 800)

FIG.40. Cristallites entourés par une solution solide Al-Ga révélée par une attaque électrochimique (état laminé de 85 %). (X 800)

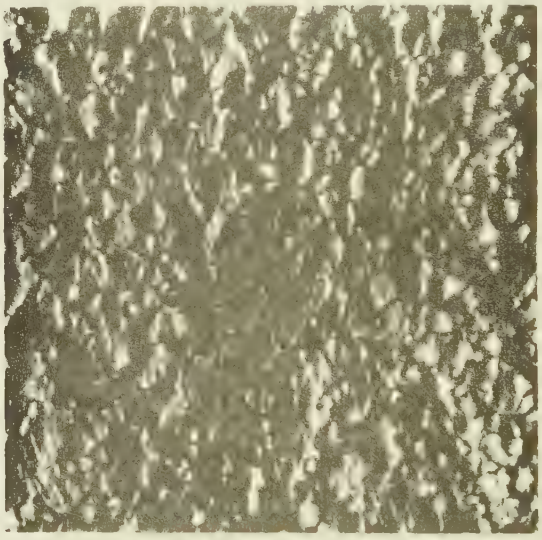


FIG.41. Cristallites révélés par traction à 50°C sur une éprouvette laminée de 85% et imprégnée par 1% de gallium. (X 500)

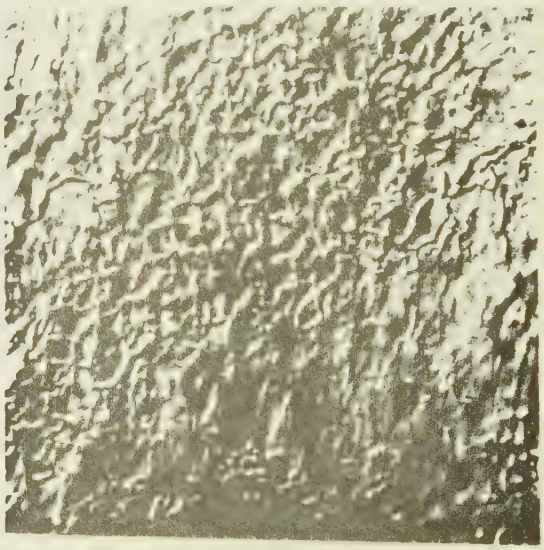


FIG.42. Cristallites entourés par une solution Al-Ga révélée par attaque électrochimique (laminage croisé de 85 % à partir d'un larget brut de coulée). (X 250)

Structure des échantillons issus de largets filés à la presse.

Les largets bruts de livraison présentent des cristallites de 20 à 30µm.

Après un laminage de 42 %, l'existence de gros cristallites de 15-20µm est mise en évidence aussi bien par l'attaque électrochimique (Figure 38) que par les essais de traction (Figure 39).

Après un laminage de 85 %, la taille de cristallites évaluée dans l'état brut de laminage est de l'ordre de 5 à 8µm. Dans ce cas, l'attaque électrochimique après l'imprégnation des échantillons par le gallium révèle d'une part l'existence de gros cristallites de 10-12µm et d'autre part la présence de petits cristallites de 3 à 4µm (Figure 40).

La traction des échantillons imprégnés de gallium montre également l'existence de gros cristallites de 10-12µm souvent entourés par de petits cristallites de 3 à 5µm (Figure 41).

La comparaison des Figures 39 et 41 montre que la fréquence de gros cristallites et beaucoup plus importante lorsque le taux de laminage est de 42 % seulement. Dans le cas des éprouvettes obtenues par un laminage croisé de 85 %, la taille de cristallites est plus faible et plus homogène.

Structure des échantillons issus de largets bruts de coulée.

L'examen microscopique de l'état initial des largets bruts de coulée nous a révélé l'existence de gros cristaux non équiaxes de 5 à 15 mm.

Après le laminage croisé suivi d'une imprégnation par le gallium, on constate d'une part la présence de gros cristallites de 40-50µm et d'autre part l'existence de petits cristallites de 15-20µm (Figure 42). La taille faible des cristallites est donc toujours plus importante que celle obtenue à partir des largets filés.

FIG.43. *Microscopie électronique montrant la structure d'un échantillon d'Al laminé de 42 % par passes croisées.* **(X 7.000)**

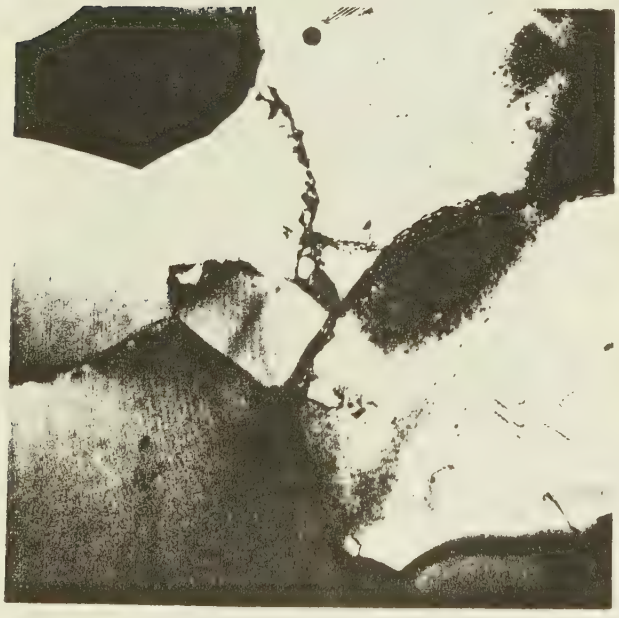


FIG.44. *Fond clair* **(X 10.000)**

FIG.45. Fond noir **(X 10.000)**

FIGURES 44 *et* **45.** *Cristallites et parois de dislocations vus par microscopie électronique sur une lame mince d'aluminium laminé de 85 %.*

III.2.5.2. Examens au microscope électronique.

Il convient tout d'abord de préciser que les lames minces ont été préparées directement à partir des tôles laminées de 1,5 mm d'épaisseur utilisées par ailleurs pour les essais mécaniques.

L'amincissement préliminaire jusqu'à 3/10 mm est réalisé dans un bain composé de 800 cc d'alcool éthylique et de 200 cc d'acide perchlorique sous une tension de 15-16 volts à 5°C. L'amincissement pour l'observation au microscope électronique est également effectué dans ce bain par la méthode des jets (86).

L'examen au microscope électronique à 100 KV montre que la structure en ce qui concerne *la taille et le perfectionnement des cristallites dépend du taux de laminage.*

Lorsque le taux de laminage sur des largets filés à la presse est de 42 %, les observations montrent la présence de gros cristallites allant jusqu'à 15µm et contenant un nombre important de parois de dislocations (Figure 43).

En ce qui concerne la structure obtenue par un laminage de 85 %, celle-ci est caractérisée par la présence de domaines cristallins de 4 à 7µm et par l'existence de parois de dislocations seulement dans les plus gros cristallites (Figures 44 et 45). Il est important de préciser que ces domaines cristallins sont plus ou moins exempts de dislocations.

En somme, les observations montrent que l'augmentation du taux de laminage conduit bien à l'affinement des cristallites, ce qui est conforme aux observations d'autres auteurs (87). Il convient de signaler que la distinction entre frontières intercristallines et parois limitant des "cellules d'écrouissage" fortement désorientées, est souvent impossible.

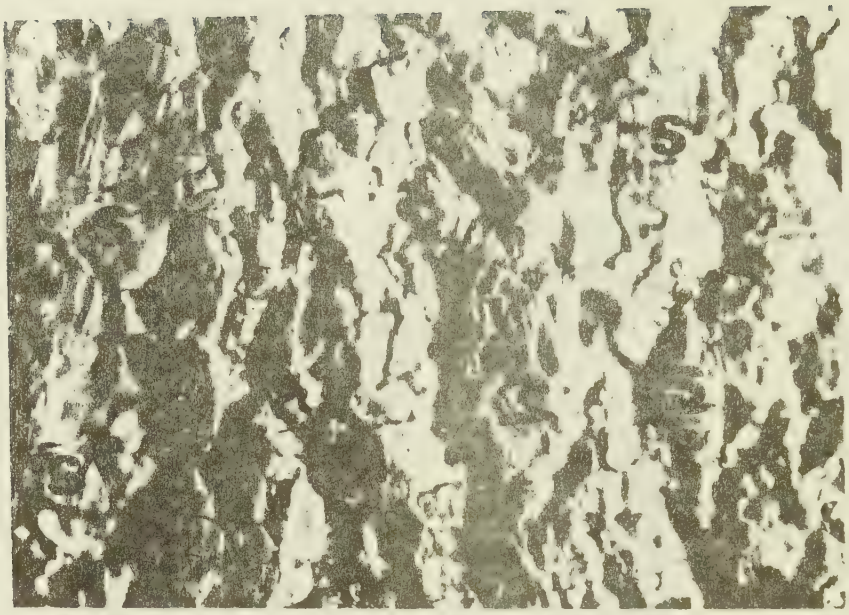


FIG.46. *Aspect micrographique après une traction de 40 % à 50°C d'une éprouvette contenant 1 % de Ga et maintenue durant 50h à 50°C. Le déplacement relatif des cristaux est mis en évidence par le déplacement de fines stries (s) tracées sur la surface avant traction. Noter également les lignes de glissements.* **(X 1600)**

FIG.47a. X 1100

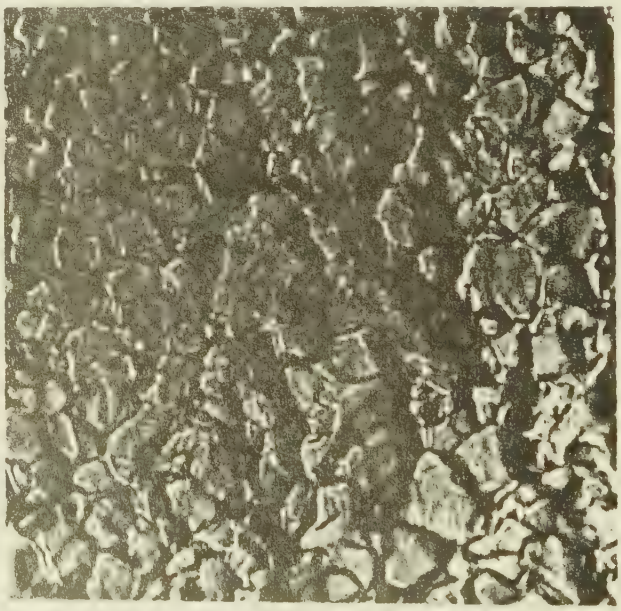


FIG.47b. X 1100

FIG.47. *Aspects micrographiques après une traction de 20 % à 50°C des éprouvettes contenant : a) 1% de Ga avec maintien durant 50h à 50°C, b) 5% de Ga avec maintien 150h à 50°C. Noter que la taille des blocs entre lesquels la déformation est localisée diminue lorsque la quantité de Ga augmente.*

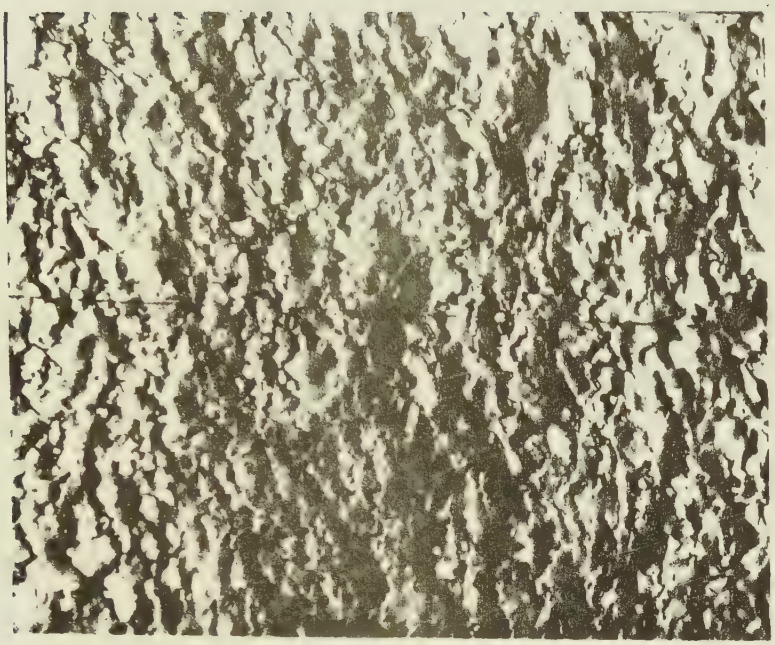


FIG.48a. X 500

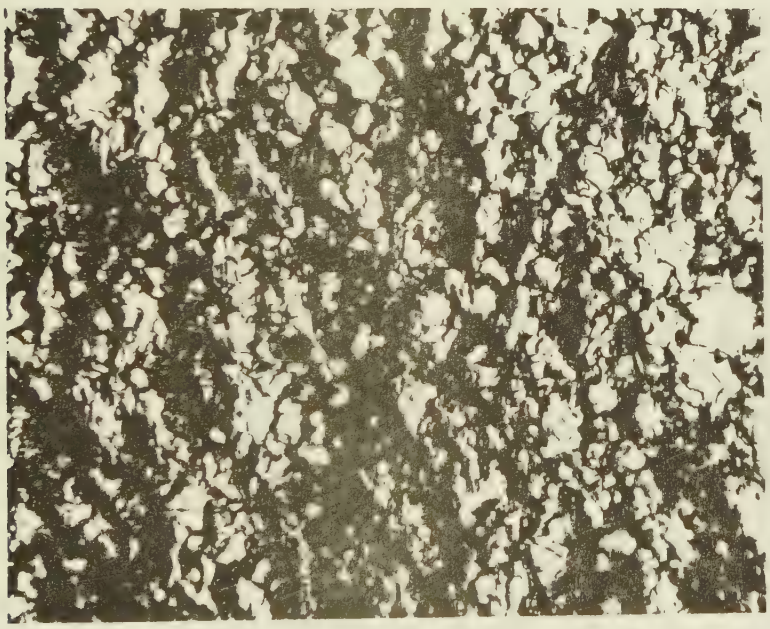


FIG.48b. X 500

FIG.48. Aspects micrographiques d'une éprouvette contenant 3 % de gallium et maintenue 120h à 50°C après une traction de 20% (figure 48 a) ou de 60 % (figure 48 b).

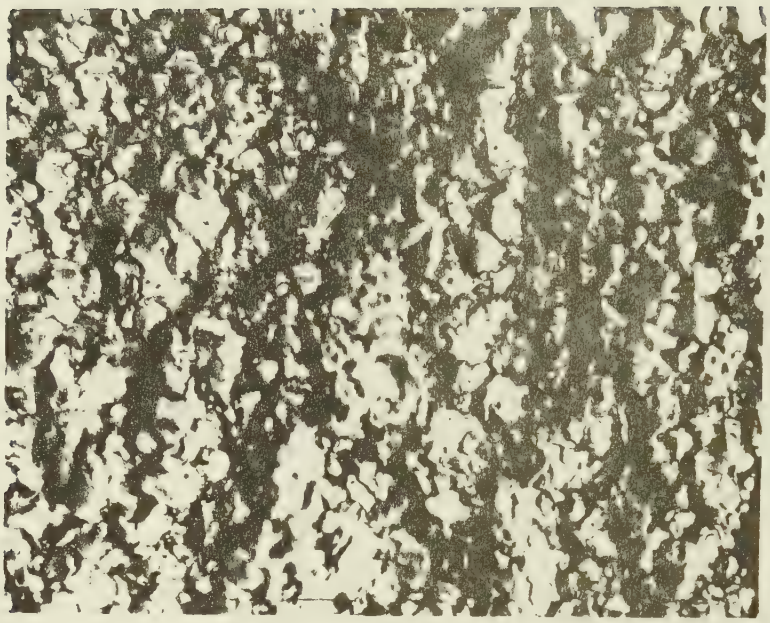


FIG.49.Aspect micrographique après une traction de 60 % d'une éprouvette contenant 5 % de Ga et maintenue 150h à 50°C. (X 500)

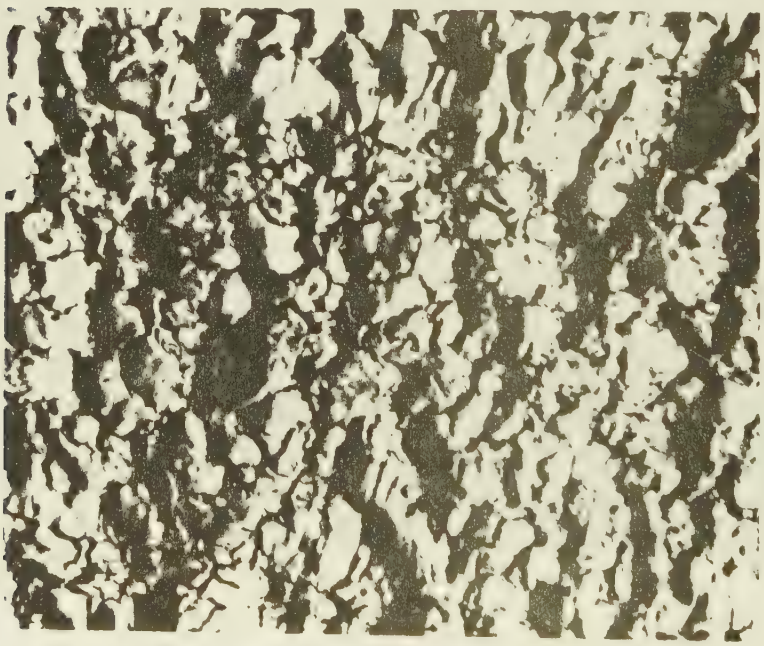


FIG.50.Aspect micrographique après une traction de 30 % d'une éprouvette laminée de 42 % contenant 3 % de Ga et maintenue 125h à 50°C. (X 500)

III.2.6. Etude micrographique de la déformation.

Afin de préciser les principaux modes de déformation intervenant durant la traction, nous avons entrepris une étude micrographique des échantillons rendus ductiles grâce à l'imprégnation par le gallium à 50°C*.

III.2.6.1. Echantillons obtenus par un laminage de 85 %.

On sait que l'imprégnation par le gallium à 50°C de tels échantillons conduit à l'obtention d'états très ductiles (Cf. § III.2.3.1). La déformation est alors principalement intercristalline et se manifeste par le déplacement relatif des cristaux, comme l'indique la Figure 46. La déformation est, en effet, essentiellement localisée au niveau de certains contours limitant des blocs de cristallites (Figures 47 à 49), quelle que soit la quantité de gallium absorbée et quel que soit le taux de déformation. Toutefois, lorsque la quantité de gallium est faible, la déformation peut être partiellement intercristalline ce qui est mis en évidence par l'existence de lignes de glissements (Figure 46). Au fur et à mesure que la quantité de gallium absorbée augmente, les lignes de glissements deviennent de plus en plus rares (Figures 48 et 49) et la déformation intercristalline affecte un nombre croissant de frontières entre des cristallites, ce qui correspond à une diminution de la taille effective des blocs entre lesquels la déformation est essentiellement localisée (Figure 47 et 48).

EN RESUME, quelle que soit la quantité de gallium absorbée, la déformation intercristalline n'est pas rigoureusement homogène. Elle est plus importante au niveau de certaines frontières entre les blocs de cristallites (Figures 47 à 49).

- Les lignes de glissement sont d'autant plus fréquentes que la quantité de gallium absorbée est plus faible.

- *L'accroissement de la quantité de gallium absorbée conduit à la réduction de la taille effective des blocs de cristallites entre lesquels la déformation est principalement répartie.*

---

* Note. Cette étude porte uniquement sur des éprouvettes obtenues par laminage à partir de largets filés à la presse.

III.2.6.2. Cas des échantillons laminés de 42 %.

Dans ce cas, les cristaux étant de plus grandes dimensions, on constate une déformation à la fois inter et intracristalline quelle que soit la quantité de gallium absorbée. Un nombre important de cristaux présentent des lignes de glissement et l'accroissement de la teneur globale en gallium n'amène pas de changements importantes en ce qui concerne la taille des blocs de cristallites entre lesquels une partie de la déformation est localisée (Figure 50).

III.3. INTERPRETATION DES RESULTATS.

Les principaux résultats de cette étude relative à l'absorption du gallium liquide à 50°C par l'aluminium à 0,03 % de fer laminé soit de 85 % (taille de cristallites de 4 à 12µm) soit de 42 % (taille de cristallites de 15-20µm) et à l'évolution des propriétés mécaniques sont les suivants :

- L'absorption du gallium par l'aluminium à 50°C est plus rapide lorsque les échantillons sont laminés de 85 % au lieu de 42 % (Cf.§ III.2.4).

- *Immédiatement après la pénétration du gallium, les échantillons sont fragiles à 50°C*, la charge de rupture est alors plus faible pour de fortes quantités de gallium absorbées (Cf. § III.2.3.1, Tableau IX).

- *Le maintien prolongé à 50°C fait réapparaître la ductilité* des échantillons dans des temps d'autant plus longs que la quantité de gallium est plus importante (Cf. § III.2.3.1, Figure 32). *Pour une quantité de gallium donnée, le temps de maintien est plus court lorsque les échantillons sont laminés de 85 %* (Cf. Tableau XXI).

- *Le temps de maintien pour faire disparaître la fragilité diminue lorsque la température de maintien augmente.* Cependant, quelle que soit la température de maintien, la durée de la "fragilité transitoire" est plus élevée pour de fortes quantités de gallium absorbées.

- *Les échantillons acquièrent alors une ductilité d'autant plus importante que la quantité de gallium est plus forte* (Tableau XI). Pour une quantité de gallium donnée, la ductilité est plus faible dans le cas des échantillons laminés de 42 % (Figure 37).

- *La limite élastique* $\sigma_{0,2}$ au moment de la transition de l'état fragile à l'état ductile ne dépend pas de quantité de gallium absorbée lorsque celle-ci est supérieure à 0,3 % en poids (Tableau XII). *Toutefois, la limite élastique est plus élevée*, pour une quantité de gallium donnée, dans *le cas des échantillons laminés de 42 % ayant donc une grande taille de cristallites* (Tableau XXII).

- *La limite élastique* $\sigma_{0,2}$ augmente avec le temps de maintien à 50°C. *Elle est pour un temps de maintien donné plus faible pour de fortes quantités de gallium* (Tableau XVI). *L'accroissement de la limite élastique est plus importante dans le premier temps suivant la réapparition de la ductilité* (Tableau XVI).

- *La contrainte maximale* σ_{max} diminue avec la quantité de gallium (Figure 34).

- *La ductilité des échantillons diminue lorsque le temps de maintien à 50°C est prolongé* (Tableau XVII). *Cette diminution*, pour une quantité de gallium donnée est d'autant plus rapide que la température de maintien est plus élevée (Tableau XIX).

III.3.1.Absorption du gallium liquide à 50°C.

La pénétration du gallium dans l'aluminium à 50°C étant strictement intergranulaire, l'absorption d'une certaine quantité de gallium déposée sur l'éprouvette est donc régie par le nombre de joints disponibles pour acheminer le gallium liquide vers l'intérieur ; l'absorption est donc d'autant plus rapide que la taille de cristallites est plus réduite.

En comparant la taille des cristallites des éprouvettes étudiées, il est évident que l'absorption du gallium est plus vite réalisée par l'aluminium laminé de 85 %, présentant des plus petits cristallites de 4 à 12µm que pour l'aluminium laminé de 42 % comportant de gros cristallites de 15 à 20µm.

III.3.2.Fragilité transitoire des échantillons imprégnés par du gallium à 50°C.

Par suite de la pénétration intergranulaire du gallium liquide, les joints de grains sont remplacés par un film liquide comportant approximativement 95 % de gallium et 5 % d'aluminium à 50°C (31). Le remplacement des joints intrinsèques par deux interfaces solide-liquide conduit à l'affaiblissement de la cohésion intergranulaire et les éprouvettes se rompent sous de faibles contraintes.

L'épaisseur du film liquide qui se forme entre les cristallites dépend de la taille des cristallites, de l'orientation locale des frontières entre les cristallites et de la quantité de gallium absorbée. La pénétration intergranulaire du gallium liquide en fonction de la structure du joint étant un phénomène mal connu, il est donc difficile d'évaluer l'épaisseur du film intercristallin formé.

Afin de vérifier l'état physique du gallium engendrant la fragilisation de l'aluminium, nous avons tractionné des éprouvettes imprégnées de gallium à 0°C, température à laquelle le gallium est solide. Les résultats présentés dans le Tableau(XXIV) montrent que les éprouvettes imprégnées, fragiles à 50°C deviennent ductilesà 0°C à condition qu'elles aient subi

TABLEAU XXIV

	Température de traction	Traitement préalable	A_{Total}
A + 1% Ga	50°C	Néant	Fragile
3 h à 50°C	0°C	Néant	Fragile-25%
	0°C	Refroidissement dans l'azote liquide	25%

un refroidissement préalable dans l'azote liquide avant leur traction à 0°C. La réapparition de la ductilité à 0°C et le fait que le refroidissement préalable dans l'azote, afin d'éviter toute surfusion de gallium (88) soit impératif, montre que la fragilité est à attribuer à la présence d'un film liquide intercristallin, ce qui avait déjà été envisagé par divers auteurs (1-5).

Dans l'état fragile, nous avons constaté une diminution de la charge de rupture avec la quantité de gallium absorbée lorsque celle-ci est inférieure à 0,6 % en poids. Au-delà de cette quantité de gallium, la charge de rupture ne varie plus sensiblement. L'accroissement de la quantité de gallium absorbée peut, en effet, conduire aussi bien à l'augmentation du nombre des joints envahis par le gallium liquide qu'à l'épaississement du film intercristallin. La charge de rupture ne doit pas être influencée par l'épaisseur du film liquide, mais par contre, le nombre de joints envahis par le gallium *dans l'épaisseur de l'éprouvette est un paramètre important. La diminution de la charge de rupture qui accompagne l'accroissement de la quantité de gallium jusqu'à 0,6 % en poids montre donc que tous les joints dans la section de l'éprouvette ne sont pas alors envahis par le gallium liquide dans le cas des cristallites de très faibles dimensions.* Ce résultat suggère que l'épaisseur du film liquide dans les joints ne peut pas descendre au-dessous d'une certaine valeur. A ce propos, les courbes de traction enregistrées lorsque la quantité de gallium absorbée est de l'ordre de 0,1 % sont assez probantes. La rupture fragile est souvent précédée par une diminution de la charge due à une fissuration dans la partie de l'éprouvette dont les joints sont imprégnés par du gallium*. A partir de ces résultats, il est difficile de préciser l'épaisseur minimale au-dessous de laquelle le film liquide ne se propage plus dans les joints. C'est un résultat que nous avons déjà signalé au Chapitre II lors de notre étude sur la formation de cavités intergranulaires.

---

* Note. Rappelons que le dépôt du gallium est effectué à partir d'une tranche des éprouvettes.

L'augmentation de la charge de rupture, lors de maintien à 50°C, semble indiquer que le nombre des joints comportant un film liquide dans l'épaisseur de l'éprouvette n'est pas constant, mais diminue en fonction du temps. Cette diminution peut être une conséquence de la diffusion volumique du gallium dans l'aluminium à 50°C ainsi que nous le montrons au paragraphe suivant.

III.3.3. Transition de l'état fragile à l'état ductile.

Rappelons que le maintien prolongé à 50°C des échantillons imprégnés de gallium conduit d'abord à l'augmentation de la charge de rupture ensuite à la réapparition de la ductilité.

Nous avons montré auparavant que la fragilisation de l'aluminium par suite de son imprégnation par le gallium liquide est due à l'existence d'un film liquide intergranulaire. *De même que la transformation de ce film liquide en un film solide par l'abaissement de la température conduit à la réapparition de la ductilité, la disparition de la fragilité par maintien prolongé à 50°C ne doit être obtenue que lorsque le film liquide est complètement transformé en une phase solide. Cette phase est une solution solide Al-Ga riche en gallium formée par le diffusion volumique dans les cristaux de part et d'autre des joints.*

Diverses observations viennent à l'appui de cette hypothèse :

- *Le temps de maintien à 50°C amenant la disparition de la fragilité est d'autant plus important que la quantité de gallium absorbée est plus élevée* (Figure 32). L'augmentation de cette quantité conduit à l'épaississement du film liquide intercristallin, ainsi qu'à l'accroissement du nombre des joints envahis par le film liquide. L'accroissement d'épaisseur du film liquide intercrisrallin correspond à un accroissement de la quantité de gallium devant diffuser pour assurer la formation de la solution solide. Ceci explique que les temps de maintien à 50°C nécessaire pour la disparition de la fragilité sont plus prolongés lorsque la quantité de gallium est plus élevée.

- *Pour une quantité de gallium donnée, le temps de maintien nécessaire pour constater la disparition de la fragilité est plus important lorsque la taille de cristallites augmente* (Tableau XXII). L'accroissement de la taille des cristallites conduit, en effet, à l'épaississement du film liquide intercristallin et donc à l'augmentation des temps de séjours à 50°C nécessaire pour assurer sa transformation en solution solide.

- *La durée de séjour pour une quantité de gallium donnée est d'autant plus réduite que la température de maintien est plus élevée* (Tableau XVIII). L'augmentation de la diffusion volumique du gallium avec la température réduit le temps de maintien nécessaire pour transformer le film liquide en solution solide Al-Ga. Nous verrons d'ailleurs dans le Chapitre suivant que les examens sur lames minces montrent bien l'existence d'une telle solution solide.

III.3.4. Etat ductile.

Dans l'état ductile qui suit la fragilisation temporaire, la ductilité des échantillons d'aluminium imprégnés de gallium à 50°C est fortement accrue par rapport à celle de l'aluminium laminé, état de départ des échantillons.

Le fort accroissement de la ductilité est à relier avec l'existence d'une solution solide intercristalline riche en gallium. En effet, la solution solide qui se forme dans les tous premiers instants qui suivent la disparition du film liquide peut contenir jusqu'à 20 % en poids de gallium (31) et la température de fusion de cette phase est de l'ordre de 60°C. *La formation de cette solution solide correspond à la création d'une structure particulière dans laquelle les cristallites d'aluminium sont entourés par une mince couche de phase riche en gallium ayant un bas point de fusion.* Par suite de la faible valeur de la diffusion volumique à 50°C le gradient de concentration de gallium de part et d'autre des joints doit être assez important, ce que nous discuterons ultérieurement dans le Chapitre IV.

Durant la traction, cette solution solide facilite le déplacement relatif des cristaux, permettant ainsi de grandes déformations avant le rupture. Le taux de déformation que les échantillons peuvent subir dépend de la taille des cristallites, de l'épaisseur de la solution solide Al-Ga donc de la quantité de gallium introduite, du gradient de composition de part et d'autre des joints. *La température et le temps de maintien sont donc des paramètres importants puisqu'ils conditionnent la composition et le gradient pour une quantité de gallium donnée.*

III.3.4.1. Rôle de la taille des cristallites.

L'accroissement de la ductilité attribuée à la présence d'une solution solide Al-Ga intercristalline est relativement plus élevé lorsque la taille des cristallites est plus faible. A titre d'exemple, les allongements totaux constatés sur des échantillons contenant 1 % en poids de gallium passe de 20 à 40 % lorsque la taille de cristallites varie de 15-20µm à 4-12µm.

En effet, pour une quantité de gallium donnée, la taille de cristallites conditionne globalement l'épaisseur de la solution solide entourant des cristallites. *Plus la taille est réduite plus la solution solide est mince.*

Nous pouvons donc penser, à partir de nos résultats relatifs à deux tailles de cristallites, que le facteur qui détermine l'accroissement de la ductilité est la taille de cristallites et non pas l'épaisseur plus ou moins grande de la solution solide existante.

En ce qui concerne le rôle de la taille des cristallites, diverses études (38-42) sur des matériaux superductiles ou superplastiques ont bien montré que plus elle est réduite plus la déformation intragranulaire est faible : *les allongements sont donc plus importants lorsque la structure est à grains fins.* Puisque nous avons montré que la déformation de nos échantillons est essentiellement intercristalline (Cf. § III.2.6.1), une taille plus réduite des cristallites doit également permettre de plus fortes déformations.

En outre, la comparaison des valeurs de $\sigma_{0,2}$ (Tableau XXIII) obtenues sur des échantillons ayant deux tailles de cristallites différentes (4-12µm et 15-20µm) montre que la limite élastique est plus faible lorsque la taille de cristallites est plus réduite, ce qui est en désaccord avec la loi de Hall-Petch valable lorsque la déformation est intracristalline. Ce fait corrobore bien les résultats de notre étude par microscopie optique d'où il résulte que la déformation, surtout dans le cas des échantillons obtenus par un laminage de 85 %, est principalement localisée au niveau des frontières entre les cristallites, là où la solution solide Aℓ-Ga est essentiellement localisée.

III.3.4.2. Rôle de la quantité de gallium introduite.

L'augmentation de la quantité globale de gallium des échantillons conduit à l'accroissement de leur ductilité ainsi qu'à la diminution de la contrainte maximale (Tableau XI et Figure 34).

En effet, l'augmentation de la quantité de gallium aboutit d'une part à l'accroissement du nombre de cristallites effectivement "entourés" par une solution solide Aℓ-Ga et d'autre part à l'épaississement de ce film de solution solide. Il en résulte une diminution de la taille effective des blocs entre lesquels la déformation est principalement localisée, comme l'ont montrée nos études par microscopie optique (§ III.2.6). Une telle diminution doit faciliter le déplacement relatif des cristallites et accroître le taux de déformation possible tout en diminuant la contrainte nécessaire pour assurer la déformation.

III.3.4.3. Rôle du temps de maintien à 50°C pour une quantité de gallium donnée.

La limite élastique $\sigma_{0,2}$ qui est invariante au moment de la transition des états fragiles à l'état ductile, augmente au fur et à mesure que le temps de maintien à 50°C devient plus important (Tableau XV). *De plus, lorsque les temps de maintien sont très prolongés, la ductilité des échantillons diminue. Le temps nécessaire pour observer cette diminution de la ductilité est trouvé plus faible quand la quantité de gallium est plus réduite* (Tableau XVIII).

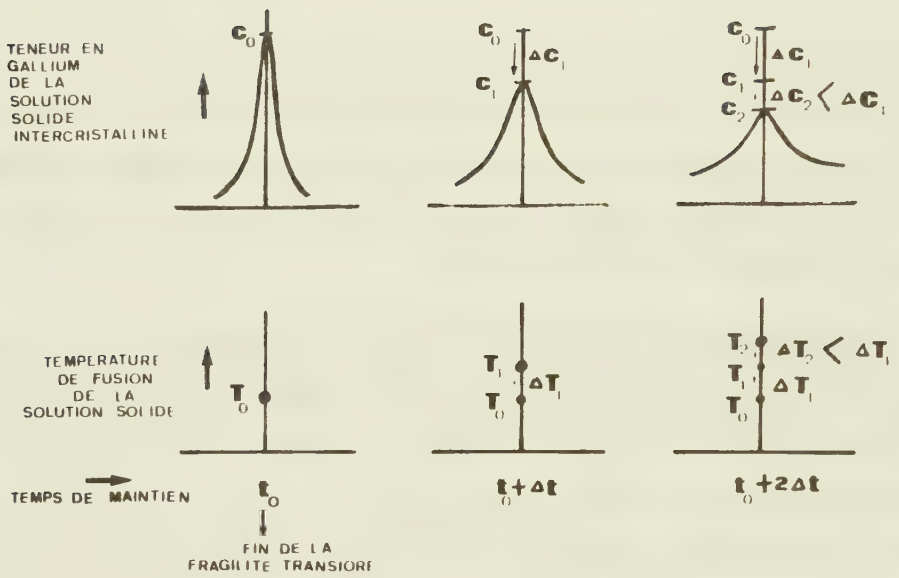


FIG.51. Représentation schématique de l'évolution du profil de composition de la solution solide intergranulaire en fonction du temps de maintien à 50°C en relation avec la température de fusion.

En ce qui concerne l'invariance de la limite élastique $\sigma_{0,2}$ ($4,5 \times 10^7$ Pa) au moment de la transition fragile-ductile, nous pensons que c'est la composition de la solution solide intergranulaire et non pas l'épaisseur qui détermine les contraintes nécessaires pour amorcer la déformation des échantillons. En effet, l'existence de cette invariance (pour les quantités de gallium étudiées) suggère qu'au moment de la transition, la solution solide Aℓ-Ga intergranulaire a la même composition, donc la même température de fusion, quelle que soit la quantité de gallium introduite. Au fur et à mesure que le temps de maintien à 50°C augmente, la diffusion volumique bien que très lente conduit à l'accroissement d'épaisseur de cette solution solide et à la diminution du gradient de concentration en gallium de part et d'autre des joints (Figure 51). Il en résulte un abaissement de la teneur locale en gallium de la solution solide intercristalline, donc une augmentation de la température de fusion de la phase entourant les cristallites : le déplacement relatif des cristallites devient plus difficile, la limite élastique des échantillons s'élève et leur ductilité diminue.

La diminution de la teneur en gallium de la phase intercristalline lors du maintien à 50°C est plus importante dans les tous premiers instants qui suivent la réapparition de la ductilité car le gradient en concentration est alors maximum (Figure 51). Au fur et à mesure que le temps de maintien à 50°C augmente, le gradient de concentration diminue et la force motrice engendrant la diffusion du gallium diminue. *La variation de la température de fusion de la solution solide est donc plus importante sitôt après la réapparition de la ductilité,* corrélativement une importante augmentation de la limite élastique est constatée dans les tous premiers instants suivant la disparition de la fragilité.

Lorsque les temps de maintien à 50°C sont prolongés, l'homogénéisation tend à faire disparaître la solution solide intercristalline et la structure particulière conférant aux matériaux la possibilité de se déformer essentiellement aux frontières intercristalline est détruite. Il y a donc une diminution de la ductilité. Le temps de maintien à 50°C nécessaire pour produire cette homogénéisation est évidemment d'autant plus important que la quantité de gallium introduite est plus élevée, ce qui est conforme aux résultats obtenus.

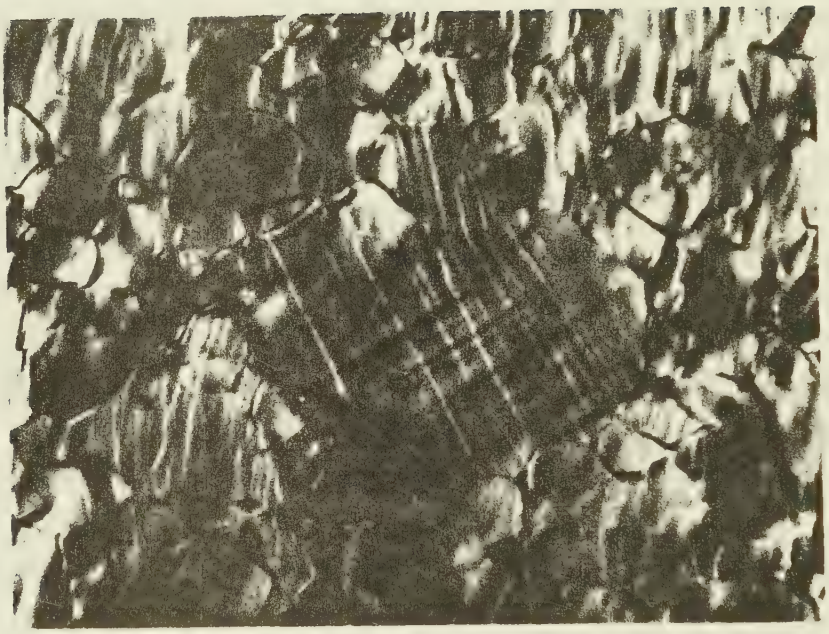


FIG.52. *Observation au microscope optique après une traction de 25 % montrant la présence de gros cristaux formés durant le recuit de 25 h à 200°C d'une éprouvette d'aluminium laminé de 85 % et imprégnée durant 3 h à 50°C avec 1 % de Ga (x 500)*

III.3.4.4. Rôle de la température de maintien, pour une quantité de gallium donnée.

L'accroissement de la diffusion volumique qui accompagne l'augmentation de la température de maintien conduit à l'appauvrissement de la zone intercristalline initialement riche en gallium dans des temps d'autant plus courts que cette température est plus élevée. Par conséquent, la diminution de la ductilité est observée dans des temps d'autant plus courts que la température de maintien est plus élevée, ce qui est bien constaté (Tableau XIX).

Quant à la réaugmentation de la ductilité des échantillons après un maintien prolongé à 200°C, elle est due à la recristallisation des échantillons dont les grains atteignent 100-200µm après 24h à 200°C (Figure 52). Cette recristallisation facilité la déformation intracristalline, laquelle est bien mise en évidence par l'observation de lignes de glissements au microscope optique.

Nous discuterons du rôle éventuel du gallium sur l'abaissement de la température de recristallisation de l'aluminium, phénomène déjà mentionné au § II.3.2.2. dans le Chapitre II.

III.4. CONCLUSIONS.

Dans ce Chapitre nous nous sommes attaché plus particulièrement à l'étude du comportement de l'aluminium à 0,03% de fer et à grains fins en présence de faibles quantités de gallium liquide. Nos résultats essentiels peuvent être résumés ainsi qu'il suit :

- l'absorption du gallium liquide par l'aluminium est relativement forte à 50°C et atteint plusieurs pour cent en poids lorsque les échantillons présentent des cristallites de 4 à 20µm.

- les échantillons immédiatement après leur imprégnation par du gallium à 50°C sont fragiles à cette température et à l'ambiante, mais ductiles à 0°C.

- A 50°C, lorsque le temps de maintien est suffisant, les échantillons acquièrent une ductilité d'autant plus importante que la quantité de gallium absorbée est plus élevée et que la taille de cristallites est plus faible.

- Le temps de maintien nécessaire pour acquérir cette ductilité est d'autant plus long que la quantité de gallium introduite dans les éprouvettes est plus élevée et que la taille des cristallites est plus grande.

- Lorsque la température de maintien est plus élevée que 50°C, la durée de séjour nécessaire pour obtenir le comportement ductile est plus courte.

- Le maintien prolongé des échantillons imprégnés de gallium à des températures comprises entre 50°C et 150°C conduit à l'augmentation de la limite élastique et à la diminution de la ductilité des échantillons. Lorsque la température atteint 200°C, on assiste à une recristallisation après quelques heures, et la ductilité augmente à nouveau.

De ces observation, nous pouvons conclure que la fragilisation des échantillons ayant absorbés du gallium liquide est un phénomène transitoire et la disparition de la fragilité comme l'accroissement de la ductilité a pu être expliquée de la façon suivante :

A 50°C l'absorption du gallium liquide par l'aluminium se réalise essentiellement au niveau des "joints" et les "joints" intrinsèques sont remplacés par deux interfaces solide-liquide. La cohésion intercristalline est pratiquement détruite puisqu'elle n'est plus assurée que par les tensions interfaciales entre les phases liquide et solide. Au fur et à mesure que le temps de maintien à 50°C augmente, le film liquide se transforme progressivement en une solution solide Al-Ga riche en gallium. *La formation de cette solution solide remplaçant le film liquide intercristallin conduit alors à une structure particulière dans laquelle les cristallites d'aluminium sont entourés par une phase à bas point de fusion. Par suite de la lenteur de la*

diffusion volumique à cette température le gradient de concentration en gallium de part et d'autre des joints est très élevée. La présence du film intercristallin facilite le déplacement relatif des cristallites d'autant mieux que la quantité de gallium est plus élevée et que les cristallites sont de faibles dimensions. Les échantillons sont ainsi capables de subir d'importantes déformations sans consolidation intracristalline notable.

Nous avons vu que la taille des cristallites est un facteur déterminant en ce qui concerne la capacité d'absorption du gallium liquide à 50°C et la ductilité des échantillons imprégnés du gallium. Dans le Chapitre suivant nous discuterons les résultats obtenus sur des échantillons ayant une très faible taille de cristallites de l'ordre de 1 à 3μm, qui ont effectivement un comportement superplastique après l'imprégnation par le gallium à 50°C.

CHAPITRE IV

SUPERPLASTICITE D'UN ALLIAGE Aℓ-Ti à 0,26 % Ti LAMINE APRES PENETRATION PAR DU GALLIUM A 50°C

Nos essais antérieurs relatifs au comportement de l'aluminium en présence de gallium liquide à 50°C mettent en relief le rôle de la taille des cristallites sur l'absorption du gallium liquide par l'aluminium et sur l'évolution ultérieure des propriétés mécaniques en traction selon le temps de maintien à 50°C. Dans les échantillons à grains de taille supérieure à 1 mm, l'absorption du gallium à 50°C est inférieure à 0,1 % en poids et la fragilité subsiste, même lorsque le temps de maintien à cette température est très prolongé. Par contra dans les échantillons laminés, ayant des cristallites de 4 à 20µm, *l'absorption du gallium est fortement accrue et la fragilité après l'imprégnation par du gallium à 50°C n'est que transitoire :*

- dans un premier temps, pour des durées de maintien peu prolongées à 50°C, on observe une fragilisation que l'on peut associer à l'existence d'un film de solution liquide intergranulaire très riche en gallium (70-74). *Ce film est d'autant plus mince,* pour une quantité relative de gallium donnée, *que la taille des cristaux est plus réduite,*
- dans un deuxième temps, pour de longues durées de maintien à 50°C, la ductilité reparaît. Ce phénomène est associé à la formation d'une solution solide Al-Ga riche en gallium remplaçant finalement le film liquide initial par un processus de diffusion volumique. Le temps de diffusion volumique est d'autant plus court que le film liquide initial est plus mince. Pour une quantité de gallium donnée, le temps de fragilisation transitoire doit donc être d'autant plus court et la ductilité d'autant plus importante (et la contrainte d'écoulement d'autant plus faible) que la taille des cristallites est plus réduite (Tableau XXII, Chapitre III).

Afin de vérifier ces hypothèses découlant de nos observations antérieures (Cf. Chapitre III), nous avons effectué des essais sur un alliage d'alluminium à 0,26 % de titane. Le choix de cet alliage a permis de partir d'un état initial à grains fins et d'obtenir après le laminage des cristallites de très petites dimensions.

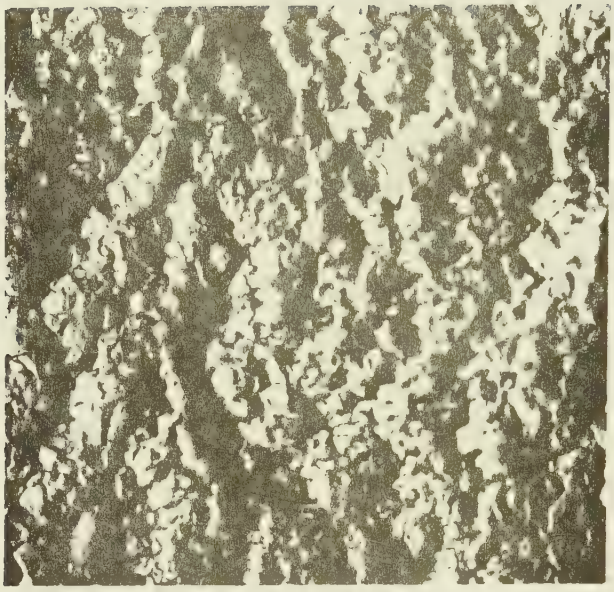


FIG.53. X 1100

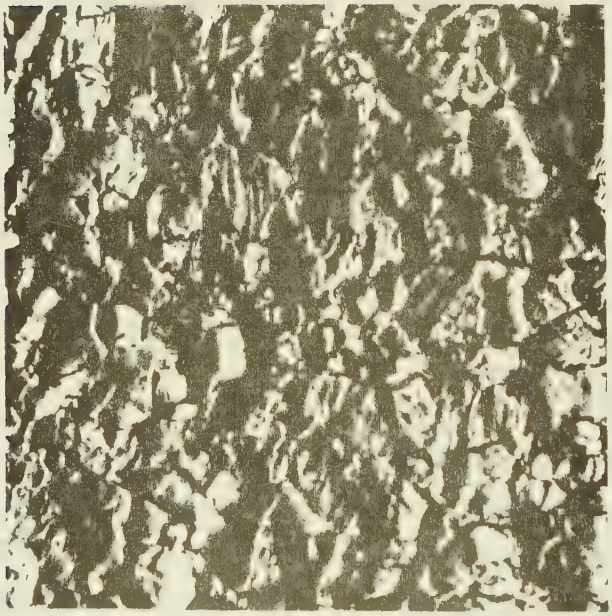


FIG.54. X 1100

FIGURES 53 et 54. Micrographies optiques montrant la taille et la morphologie des cristallites mises en évidence par traction d'éprouvettes contenant 3 % de Ga.
FIG.53. Etat initialement laminé de 85%
FIG.54. Etat initialement laminé de 42%

IV.1. MODE OPERATOIRE.

IV.1.1. Préparation des échantillons.

A partir de barreaux filés à la presse, des tôles de 1,5 mm d'épaisseur ont été obtenues par un laminage croisé soit de 42 %, soit de 85 % à la température ambiante sans recuit intermédiaire. Le laminage est réalisé par petites passes de 1 à 2 % croisées à 90° et inclinées à 45° sur la direction du filage initial, comme nous l'avons mentionné au Chapitre III (Cf. § III.1.1).

IV.1.2. Dépôt du gallium liquide.

Le dépôt du gallium est réalisé comme il a été indiqué au § III.1.2, mais lorsque la quantité relative en gallium dépasse 3 % en poids, le dépôt est effectué par fractions de 3 % en poids séparées par un séjour de 24h à 50°C (nos expériences ont montré qu'un dépôt équivalent à 6 % en poids de gallium, effectué en une seule fois conduit souvent à une décohésion des échantillons). Après le dernier dépôt du gallium à 50°C, les échantillons sont maintenus à cette température allant de 15 à 1600h.

IV.1.3. Traction des éprouvettes.

La traction est toujours réalisée à 50°C dans la machine "Testwell" avec une vitesse d'allongement constante fixée à 0,38 mm, mn^{-1} ($d\ell/\ell_0=0{,}02mn^{-1}$). Dans ces conditions la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon} = 0{,}38/\ell_0 + \Delta\ell$ diminue régulièrement lorsque l'allongement augmente.

IV.2. RESULTATS OBTENUS.

Nous préciserons tout d'abord la taille des cristallites correspondant aux deux taux de laminage étudiés (Figures 53 et 54). On constate que la taille des cristallites révélés après l'imprégnation par le gallium n'est pas homogène*. Elle varie de 1 à 5µm pour un laminage croisé de 85 % et de 5 à 12µm pour un taux taux de 42 % seulement.

---

* Note. Le microscope optique ne révèle que les frontières où le gallium est localisé (éventuellement "blocs de cristallites").

Rappelons qu'après un laminage croisé de 85 % sur des largets filés à la presse d'aluminium à 0,03% Fe, les cristallites sont de 4 à 12µm (3 à 7µm au microscope électronique).

IV.2.1. Caractéristiques mécaniques en traction.

Au point de vue du comportement mécanique en traction à 50°C des éprouvettes maintenues à cette température après l'imprégnation par le gallium, les remarques suivantes peuvent être faites (Tableau XXV) :

TABLEAU XXV

Quantité de Ga	Temps de maintien à 50°C	Caractéristiques mécaniques (traction à 50°C)			Remarques
		σ 0,2 X 10^7 Pa	σ max X 10^7 Pa	Allongement total %	
	ALLIAGE Al-Fe (0,03% de fer) laminé de 85 %				
0	50 h	8,9	9,7	10±2	grains 4-12µm
1 %	15 h	-	2,0	-	fragile
	25 h	-	2,2	-	fragile
	50 h	4,7	11,0	45±5	ductile
3 %	50 h	-	1,7	-	fragile
	ALLIAGE Al-Ti (0,26% de titane) lamine de 85 %				
0	50 h	11,2	11,5	10±2	grains 1-5µm
1%	15 h	4,0	9,2	15±5	ductile
	25 h	4,5	11,0	70±5	ductile
	50 h	5,2	11,0	70±5	ductile
3 %	50 h	4,7	10,0	100+10	ductile
	75 h	5,6	10,0	100±10	ductile
6 %	125 h	4,5	6,0	200±20	superductile
10 %	150 h	4,0	5,5	300±20	superplastique *
15 %	225 h	3,0	4,5	400±25	superplastique *
18 %	275 h	2,5	4,0	450±30	superplastique *
21 %	1000 h	-	5,0	-	fragile

ALLIAGE Aℓ-Ti (0,26 % de titane) laminé de 42 %					
0	50 h	9,5	10,3	12+3	grains 5-12 µm
1 %	25 h	-	7,0	-	fragile
	50 h	7,2	10,0	40+5	ductile

* Les allongements mesurés sont relatifs à des éprouvettes dont l'épaisseur initiale est de 1,5 mm. Dans le cas des échantillons superplastiques, l'allongement possible dépend de l'épaisseur initiale.

La période de fragilisation transitoire, pour une quantité de gallium absorbée, est d'autant plus courte que la cristallisation est plus fine (Tableau XXVI) et que la quantité de gallium absorbée est plus faible (Figure 55).

TABLEAU XXVI

Taille des cristallites (m. optique)	Quantité de Ga % en poids	Durée de la période de fragilité transitoire (pour $\dot{\varepsilon}_o$ = 0,02 min^{-1})
5 à 12 µm A à 0,26 % Ti laminé de 42 %	1	40 à 50 h
4 à 12 µm A à 0,03% Fe laminé de 85 %	0,1	8 à 12 h
	1	40 à 50 h
	3	100 à 110 h
	5	150 à 160 h
1 à 5 µm A à 0,26 % Ti laminé de 85 %	1	15 à 20 h
	3	40 à 50 h
	5	75 à 85 h
	10	175 à 200 h

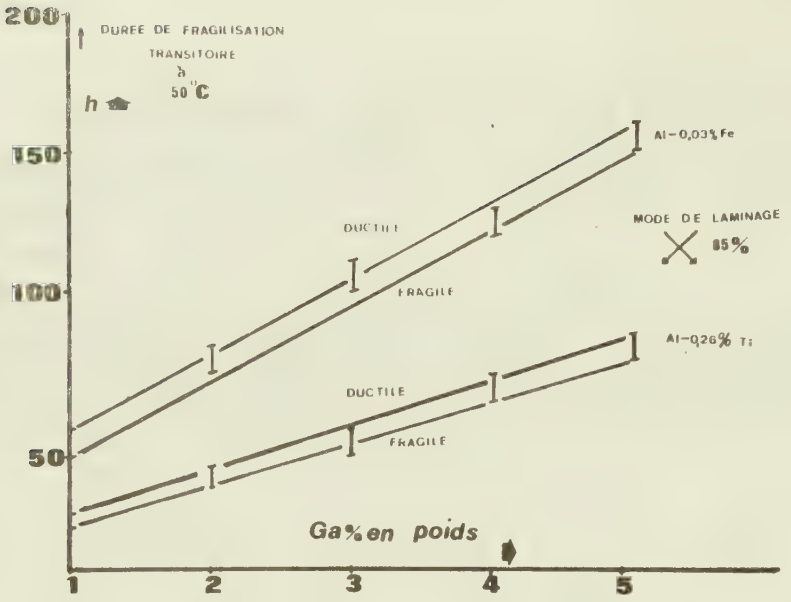


FIG.55. Influence de la quantité de Ga absorbée sur la période de fragilité transitoire à 50°C pour Al-0,26% Ti et Al-0,03% Fe laminés de 85% Noter que pour une quantité de Ga, la période de fragilité transitoire est plus courte pour Al-0,26% Ti présentant la plus faible taille de cristallites après laminage.

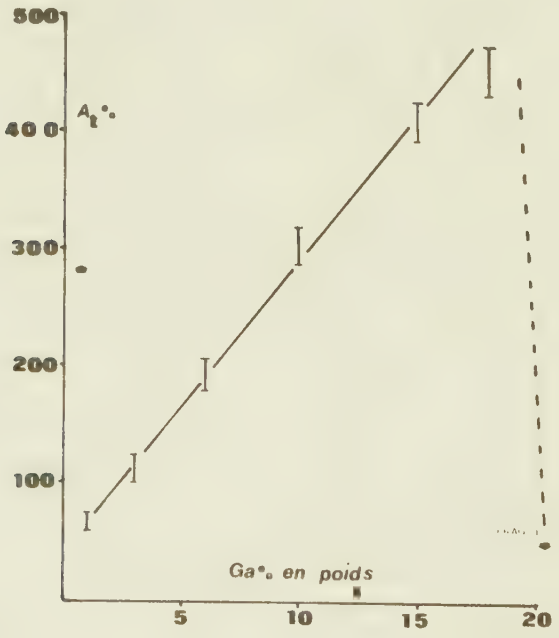


FIG.56. Accroissement de la ductilité (AT%) avec la quantité de Ga absorbée à 50°C (Al-0,26% Ti laminé de 85 %).

La ductilité, pour une quantité de gallium absorbée et un temps de maintien à 50°C donné, augmente lorsque la taille des cristallites diminue (Tableau XXVII).

TABLEAU XXVII

Taille des cristallites (m. optique)	Quantité de Ga % en poids	Allongement total %
5 à 12 µm (Aℓ-0,26 % Ti laminé de 42 %)	1	40 à 50
4 à 12 µm Aℓ-0,03 % Fe laminé de 85 %	1 3	40 à 50
1 à 5 µm Aℓ-0,26 % Ti laminé de 85 %	1 3	65 à 75 100 à 110

La ductilité maximale possible (Figure 56 et Tableau XXV) est d'autant plus importante que la quantité de gallium absorbée est plus élevée. A partir de 6 % en poids de gallium et pour l'alliage Aℓ à 0,26 % Ti laminé de 85 %, on a pour la première fois un alliage d'aluminium présentant des allongements très supérieurs à 100 %. Ainsi avec 10 % en poids de gallium et après 150 h de maintien total à 50°C, on a par traction $\sigma_{0,2}$ = 4,5 X 10^7Pascals , σ_{mx} = 5,5 X 10^7Pascals et A_T = 300 ± 20 % (Cf. Tableau XXV et Figure 56).

Lorsque le temps de maintien à 50°C est très prolongé, la ductilité des échantillons diminue (Tableau XXVIII).

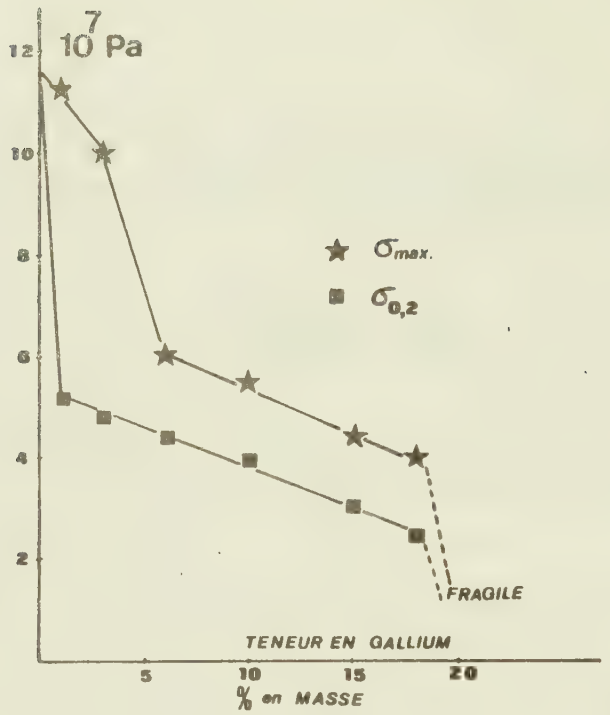


FIG.57. Variation de $\sigma_{0,2}$ et de σ_{max} en fonction de la quantité de Ga absorbée (Al-0,26% Ti laminé de 85 %).

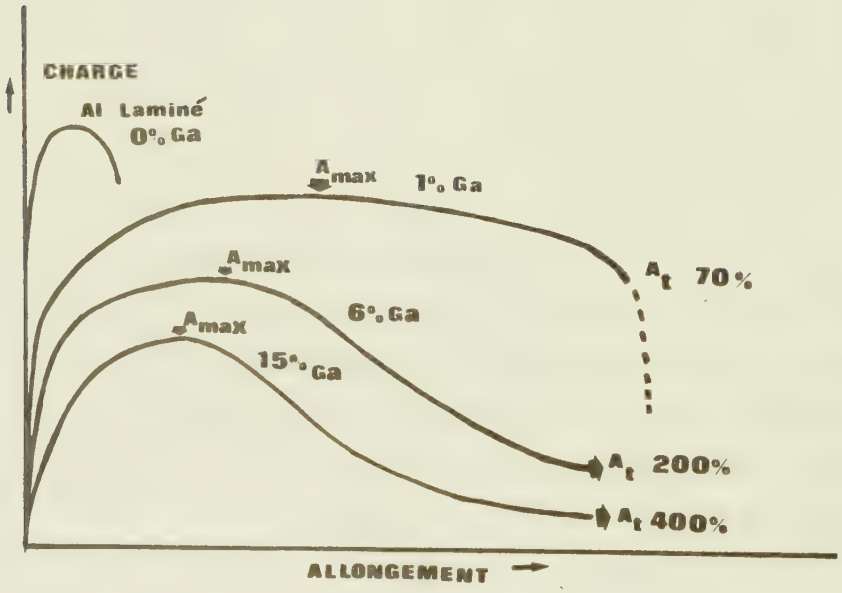


FIG.58. Représentation schématique montrant le profil des courbes de traction à 50°C enregistrées à partir d'échantillons laminés comportant du Ga.

TABLEAU XXVIII

Alliage de base	Quantité de Ga (% en poids)	Temps de maintien à 50°C	Caractéristiques mécaniques en traction à 50°C		
			$\sigma_{0,2}$ X 10^7 Pa	σ_{max} X 10^7 Pa	A_{Total} %
Aℓ- à 0,26%Ti laminé de 85 %	1	25 h	4,5	11	65-75
		50 h	5,2	11	65-75
	10	150 h	4,0	5,5	280-320
		600 h	6,5	8	180-220
		1500 h	7,5	8,7	80-120

La limite élastique et la contraine maximale diminuent lorsque la quantité de gallium augmente (Figure 57).

La limite élastique et la charge maximale augmente quand le temps de maintien à 50°C est prolongé (Tableau XXVIII).

La quantité de gallium absorbée ne peut pas dépasser une certaine limite. Au delà de 20 % en poids de gallium environ, valeur qui correspond à la limite de solubilité du gallium dans l'aluminium à 50°C (31), les échantillons demeurent fragiles quel que soit le temps de maintien à 50°C.

IV.2.1.1. Etat ductile, caractérisation du comportement mécanique.

Nous avons déjà défini trois valeurs pour caractériser le comportement mécanique des échantillons imprégnés par du gallium : la limite élastique $\sigma_{0,2}$, la contrainte maximale σ_{max} et l'allongement total A_T % au moment de la rupture (Cf. § III.1.4).

Sur la Figure (58) nous avons schématisé les courbes de traction enregistrées à 50°C sur des échantillons imprégnés par du gallium. Il est évident que l'écart entre l'allongement total A_T et l'allongement au maximum de la charge A_{max} devient de plus en plus important lorsque la quantité de gallium absorbée augmente. En se rappelant que pour des matériaux classiques A_{max} et A_{Total} sont souvent assez proches, voire confondus, il est possible d'ores et déjà de dire que le comportement durant la traction des échantillons imprégnés par du gallium est différent de celui des matériaux classiques. Par contre, un tel comportement est analogue à celui des alliages superplastiques pour lesquels la variation de la contrainte d'écoulement σ est liée à la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ par une relation (46-47)

$$\sigma = K \dot{\varepsilon}^{m} \qquad \text{(IV.1)}$$

l'exposant m appelé coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation (Strain Rate densitive parameter en anglais) peut être défini ainsi :

$$m = \left| \frac{\partial \log \sigma}{\partial \log \dot{\varepsilon}} \right|_{T,\ \varepsilon} \qquad \text{(IV.2)}$$

où T est la température absolue et ε le taux de déformation.

Dans le cas des matériaux classiques, la valeur de m est très faible, ce qui conduit à la localisation de la déformation dès qu'une zone strictionnée apparaît sur le corps de l'éprouvette. En effet, on peut montrer à partir de la relation (IV.1) que :

$$dS/dt = (KF)^{1/m} \quad S^{m-1/m} \qquad \text{(IV.3)}$$

où S est la section de l'éprouvette et F la charge appliquée, m pouvant varier de 0 à 1 suivant la température de la déformation et la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$. C'est-à-dire que :

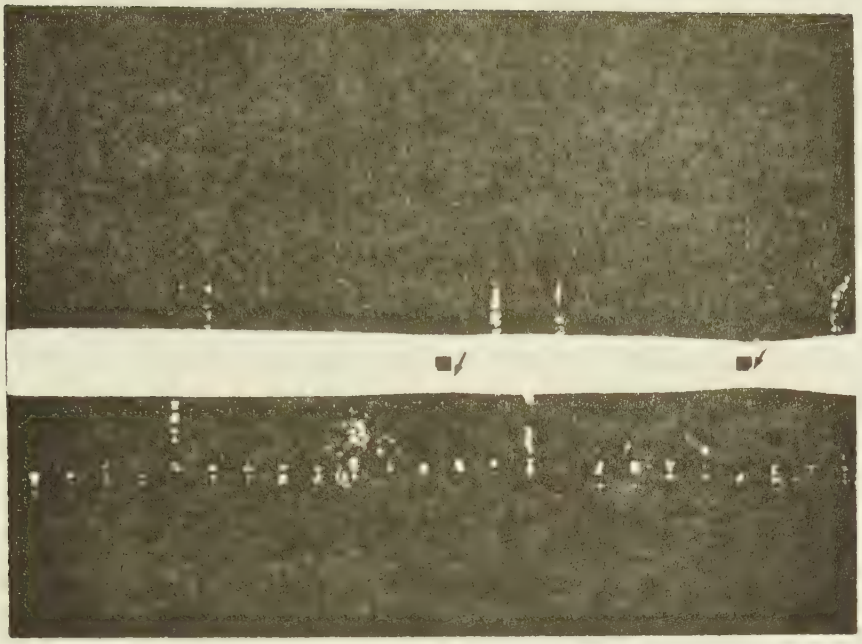


FIG.59. *Amorce de plusieurs strictions sur un échantillons contenant 10 % de Ga. Observation après 150 % d'allonge - ment (l'allongement final obtenu est de l'ordre de 300 %).*

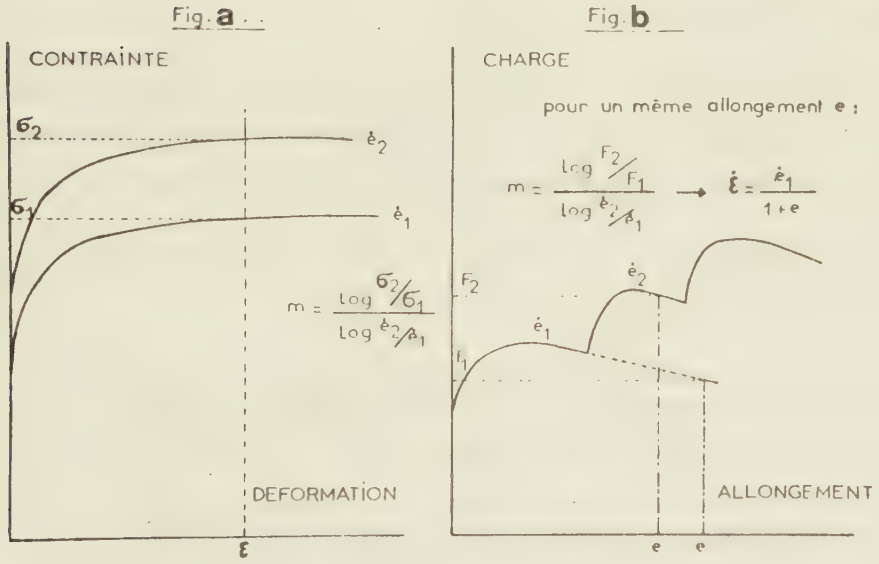


Fig. **60** – *Méthodes de détermination du coefficient m.*
(Les allongements sur la courbe de traction sont déterminés à partir d'une vitesse de déplacement du papier constante en fonction du temps et non pas directement en fonction de la tête mobile de l'éprouvette).

- pour une faible valeur de m ($m << 1$) la variation dS/dt dépend de la section S, elle est d'autant plus grande que la section S de l'éprouvette est plus faible. En d'autres termes, une réduction locale de la section aura tendance à s'aggraver, la déformation se localise au niveau de la striction et conduit à la rupture catastrophique. C'est le cas des matériaux classiques pour lesquels m est de l'ordre de 0,1 ;

- pour une valeur de m proche de 1, la variation dS/dt est indépendante de la section S, un étranglement fortuit ne peut pas déclencher le phénomène d'instabilité de déformation durant la traction. Pour des matériaux superplastiques m est supérieur à 0,3, ce qui produit une striction étendue.

Afin de caractériser le degré de superplasticité des échantillons imprégnés par du gallium, nous avons déterminé les valeurs de l'exposant m. Cette valeur doit d'ailleurs être assez élevée puisque nous avons souvent constaté l'amorce de plusieurs strictions (Figure 59) sur un même échantillon.

Détermination du coefficient m de sensibilité à la vitesse de déformation.

La mesure du coefficient m peut être effectuée de deux façons différentes à partir des essais de traction :

- soit en effectuant plusieurs essais à différentes vitesses de déformations (Figure 60a) ; pour un allongement ε et deux vitesses de traction voisines $\dot{\varepsilon}_1$ et $\dot{\varepsilon}_2$ on détermine les contraintes d'écoulement σ_1 et σ_2. On a alors :

$$m = \left| \frac{\log \sigma_1/\sigma_2}{\log \dot{\varepsilon}_1/\dot{\varepsilon}_2} \right|_{T,\ \varepsilon} \qquad (IV.4)$$

Comme on utilise plusieurs éprouvettes, il convient d'être sûr que l'état structural des échantillons est absolument identique ;

- soit par un essai de traction classique durant laquelle on change la vitesse de traction selon la méthode proposée par Backofen (46-47) (Figure 60b). L'éprouvette est alors tractionnée à diverses vitesses telles que $\dot{\varepsilon}_1/\dot{\varepsilon}_2 = 2$. Cette méthode est basée sur l'hypothèse que la déformation à la traction $\dot{\varepsilon}_1$ ne modifie pas la structure des échantillons, ce qui n'est pas toujours vrai, mais elle présente l'avantage de pouvoir permettre de calculer m à partir d'une série d'essais de traction sur une seule éprouvette.

Nous avons déterminé m aussi bien par la première méthode que par celle de Backofen et malgré les inconvénients inhérents à chacune, la valeur de m est trouvée indépendante de la méthode de mesure employée. Elle dépend essentiellement de l'état structural des échantillons. A partir de nos résultats on peut faire des remarques suivantes :

a) Rôle de la quantité de gallium absorbée.

($\dot{\varepsilon}_0 = 0{,}02\ mn^{-1}$)

La valeur de m s'élève lorsque la quantité de gallium augmente (Tableau XXIX). Ainsi, elle passe de 0,01 pour des échantillons bruts de laminage à 0,50 pour ceux contenant 18 % en poids de gallium.

TABLEAU XXIX

Quantité de gallium absorbée	Temps de maintien à 50°C	m	A_T %
0		0,01	10 ± 2
3 %	50 h	0,25	100 ± 10
6 %	125 h	0,33	200 ± 20
10 %	150 h	0,40	300 ± 20
15 %	225 h	0,47	400 ± 25
18 %	275 h	0,50	450 ± 30

b) Rôle du temps de maintien à 50°C.

($\dot{\varepsilon}_0 = 0{,}02\ mn^{-1}$)

Pour une quantité donnée de gallium absorbée, m décroît systématiquement lorsque le temps de maintien à 50°C est prolongé (Tableau XXX). Cependant, quel que soit le temps de maintien, la valeur de m reste relativement plus élevée pour des échantillons comportant le plus de gallium.

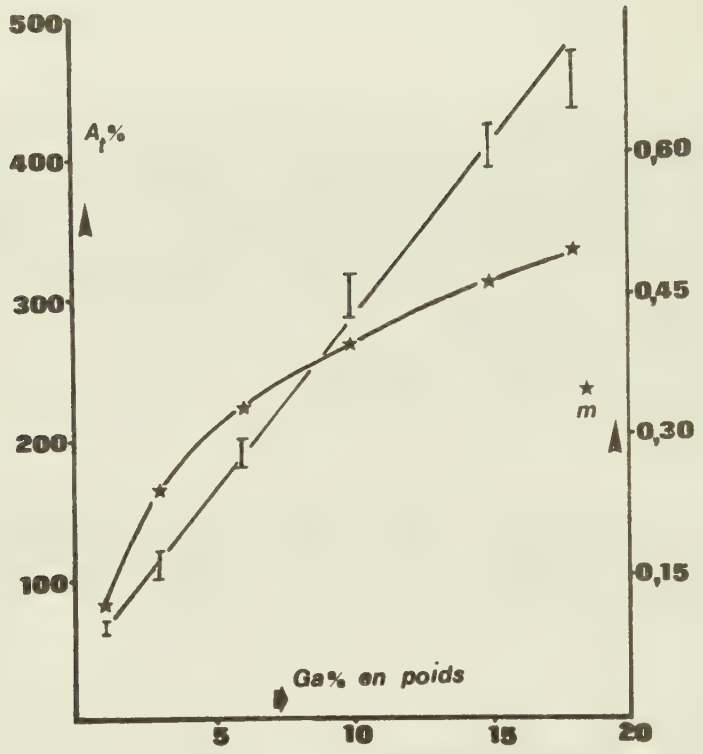


FIG.61. Influence de la quantité de gallium sur l'évolution de la ductilité (AT %) et sur la valeur de m à $\dot{\varepsilon}_0$ = 0,02 mn^{-1}

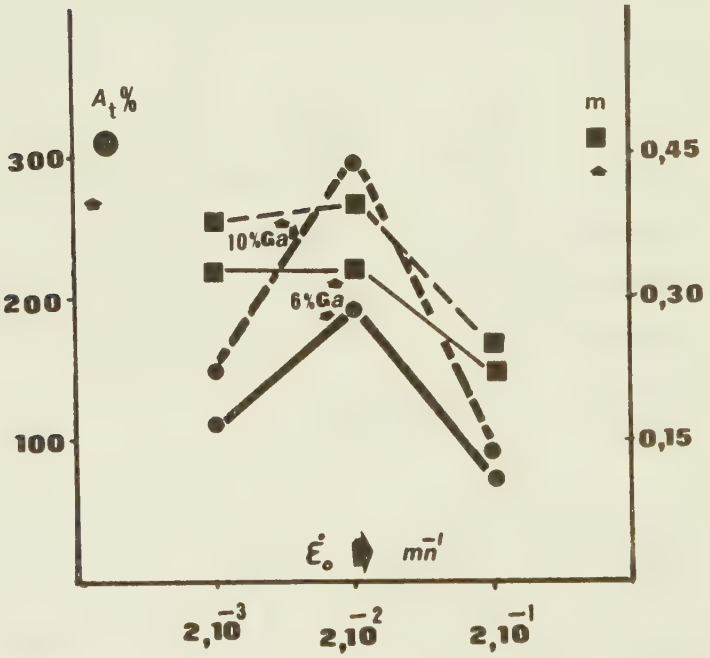


FIG.62. Influence de $\dot{\varepsilon}_0$ sur la valeur de m et sur l'allongement total d'échantillons laminés de 85 % contenant 6 et 10 % de Ga. Noter que AT %, pour des valeurs de m identiques au départ, est moins élevé sur des échantillons tractionnés à $\dot{\varepsilon}_0$ plus faibles.

TABLEAU XXX

Quantité de gallium	Temps de maintien à 50°C	m	A_T %
1 %	25 h	0,12	65 - 75
	275 h	0,07	30 - 35
3 %	50 h	0,25	100 - 110
	275 h	0,16	70 - 80
6 %	125 h	0,33	180 - 220
	275 h	0,26	120 - 140
10 %	150 h	0,40	280 - 320
	275 h	0,37	280 - 320
	600 h	0,27	180 - 200

c) *Rôle de la déformation* ε.

($\dot{\varepsilon}_0 = 0{,}02\ m\ n^{-1}$)

Le coefficient m de la sensibilité à la vitesse de déformation, pour un temps de maintien et pour une quantité de gallium donnés, diminue lorsque ε est plus élevé. Ainsi, pour un échantillon comportant 6 % en poids de gallium m passe de 0,33 (ε = 0,2) à 0,22 (ε = 10 %) et à 0,17 lorsque le taux de déformation atteint 150 %.

d) Enfin, comme le montre la Figure (61) et le Tableau XXX, l'allongement obtenu sur des échantillons est d'autant plus important que la quantité de gallium est plus forte, donc m plus élevé.

e) *Rôle de la vitesse de déformation.*

(ε, T, t fixés)

Le tableau XXXI et la Figure (62) rassemblent les valeurs de m obtenues pour trois vitesses de déformation $\dot{\varepsilon}$ à 50°C. Nous pouvons ainsi faire les remarques suivantes :

- pour une quantité donnée de gallium, les valeurs de m sont identiques pour les vitesses de déformation de 2.10^{-3} mn $^{-1}$ et de 10^{-2} mn $^{-1}$;
- la valeur de m diminue, pour une quantité de gallium donnée, lorsque la vitesse de déformation passe de 10^{-2} mn $^{-1}$ à 2.10^{-1} mn $^{-1}$.

TABLEAU XXXI

Quantité de gallium	Temps de maintien à 50°C	$\dot{\varepsilon}_o$	m	Allongements A_T %
6 %	125 h	2.10^{-3} mn $^{-1}$	0,33	110 - 120
		10^{-2} mn $^{-1}$	0,33	180 - 220
		2.10^{-1} mn $^{-1}$	0,22	60 - 70
10 %	150 h	2.10^{-3} mn $^{-1}$	0,38	150 - 160
		10^{-2} mn $^{-1}$	0,40	280 - 320
		2.10^{-1} mn $^{-1}$	0,25	80 - 100

Enfin, la ductilité des échantillons pour une quantité donnée de Ga diminue non seulement avec m décroissant, mais aussi avec la vitesse de déformation. Ainsi pour 6 % en poids de gallium absorbé, l'allongement obtenu sur des éprouvettes diminue d'environ 200 % à 120 % environ lorsque la vitesse de déformation passe de 2.10^{-2} mn $^{-1}$ à 2.10^{-3} mn $^{-1}$, bien que la valeur de m soit invariable dans ce domaine de vitesse de déformation.

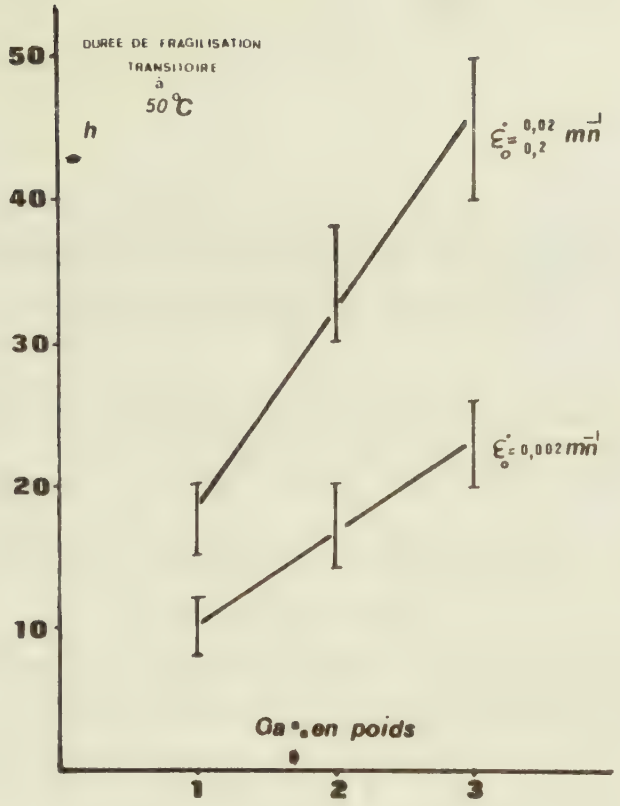


FIG.63. *Influence de la vitesse de traction $\dot{\varepsilon}_0$ sur la durée de fragilité transitoire en fonction de la quantité de Ga absorbée (Al-0,26% Ti laminé de 85 %).*

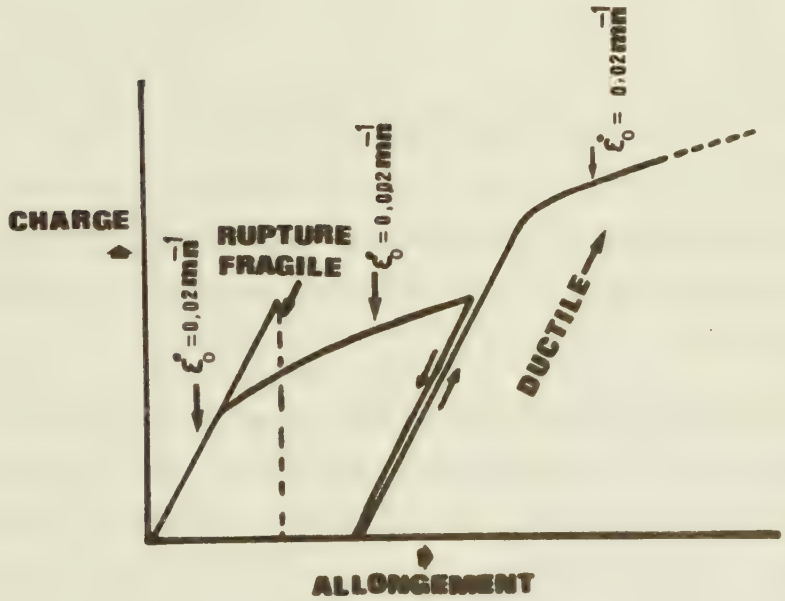


FIG.64. *Représentation schématique des expériences permettant de réduire la durée de fragilité transitoire à 50°C.*

EN RESUME,

-la valeur de m *augmente avec la quantité de gallium absorbée, elle diminue quand* ε *(taux de déformation) ou le temps de maintien* (t) *augmente à 50°C ;*

-l'allongement obtenu sur des échantillons dépend non seulement de la valeur de m, *mais aussi de la vitesse de déformation.*

En fonction de ces remarques, on a donc dans le cas de nos échantillons :

$$m = \left| \frac{\partial \log \sigma}{\partial \log \dot{\varepsilon}} \right|_{T\ \dot{\varepsilon},t} \qquad \text{(IV.5)}$$

où t est le temps de maintien à 50°C.

IV.2.1.2. Etat fragile, influence de la vitesse de traction sur la période de fragilisation transitoire.

Nous avons constaté ci-dessus que pour les échantillons dans l'état ductile, la vitesse de traction conditionne non seulement la contrainte d'écoulement (et par voie de conséquence la valeur de m), mais aussi les allongements possibles à 50°C.

Dans l'état fragile, nous avons effectué quelques expériences montrant que la vitesse de traction conditionne également la durée de fragilisation transitoire (Figure 63).

On constate que pour une quantité donnée de gallium absorbée, la durée de la période de la fragilité transitoire est plus faible pour $\varepsilon = 0{,}002\ mn^{-1}$ que pour des vitesses de traction plus élevées ($\varepsilon = 0{,}02\ mn^{-1}$ ou $0{,}2\ mn^{-1}$).

Afin de comprendre cette diminution de la durée de fragilité transitoire, nous avons effectué les essais suivants (Figure 64) :

. Après 20 h de maintien à 50°C, la contrainte de rupture fragile de l'alliage Aℓ à 0,26 % Titane laminé de 85 % et comportant 2 % en poids de gallium est de l'ordre de 3 X 10^7 Pa si $\dot{\varepsilon}$ = 0,02 mn^{-1}.

. Un échantillon identique est tractionné à 50°C avec $\dot{\varepsilon}$ = 0,002mn^{-1} jusqu'à ce que la contrainte atteigne 3 X 10^7Pa, ce qui est constaté après 4 % de déformation, soit 20 minutes de traction à 50°C dans ce cas.

. Ce dernier échantillon est ensuite déchargé et la traction reprise avec $\dot{\varepsilon}$ = 0,02 mn^{-1} : son comportement est alors ductile au lieu d'être fragile comme celui du premier échantillon. *Ainsi la durée de la fragilité transitoire se trouve réduite si les échantillons ont subi une traction préalable à faible vitesse de déformation.*

En procédant de la même manière , nous avons constaté la réapparition de la ductilité des échantillons comportement 3 % en poids de gallium après seulement 25 h de maintien à 50°C et pour une vitesse de déformation de 0,02 mn^{-1}. Le tableau XXVI montre que sans déformation préalable à faible vitesse, la durée de la fragilité transitoire est de 40 à 50 h pour cette vitesse de déformation.

IV.2.2. Etude des processus de déformation à 50°C.

Après l'imprégnation par le gallium suivie d'un maintien prolongé à 50°C, les échantillons acquièrent une ductilité d'autant plus importante que la quantité de gallium absorbée est plus élevée. Cette possibilité de conférer aux échantillons laminés les caractéristiques d'un état superductile ou superplastique est à relier d'une part à la taille des cristallites effectivement entourés par une couche de solution solide Aℓ-Ga, et d'autre part à l'épaisseur de cette couche de solution solide intercristalline (Chapitre III). Ainsi le mode de déformation dépendra de la quantité de gallium introduite, de la taille des cristallites, de la température et du temps de maintien avant la déformation. Afin de caractériser les modes de déformation de l'état ductile, nous avons étudié au microscope optique et au microscope électronique à balayage l'aspect de surface des échantillons déformés, en fonction du taux de déformation et de la quantité de gallium absorbée. Cette étude est, par ailleurs, complétée par les rayons X en vue de déceler les changements de texture survenus durant la déformation d'un état superplastique et par des examens sur lames minces au microscope électronique en transmission.

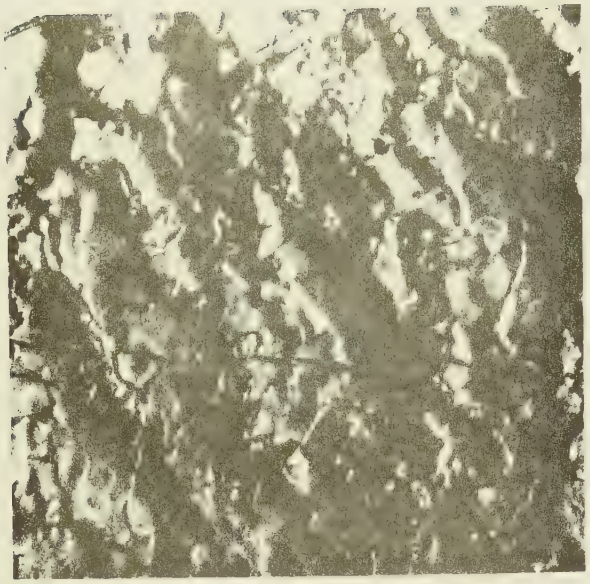


FIG.65. Déplacement relatif des blocs de cristallites montré par le déplacement de fines stries tracées initialement sur la surface d'un échantillon contenant 6% de Ga. Aspect micrographique après 30 % de déformation par traction à 50°C.

X 1500

FIG.66a. X 1100

FIG.66b. X 1100

FIG.66c. X 1100

FIG.66. Influence de la quantité de Ga à 50°C sur la taille effective des blocs entre lesquels la déformation est essentiellement localisée. Aspects micrographiques après une traction de 50 %.

a) 3 % en poids
b) 10 % en poids
c) 18 % en poids

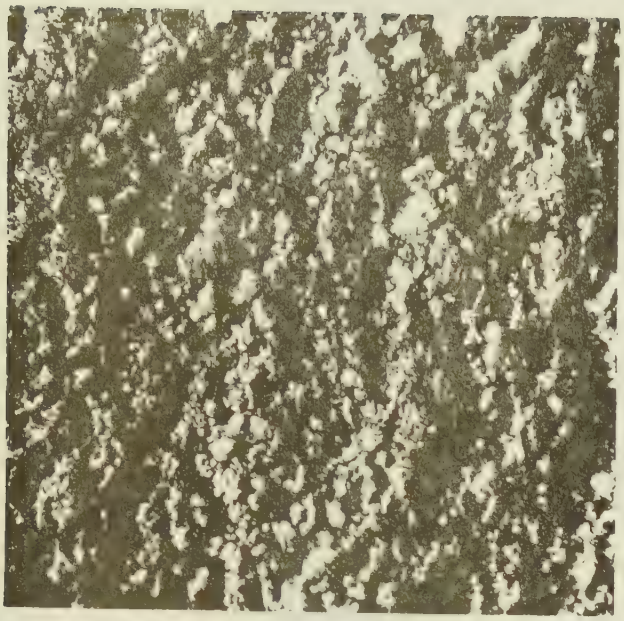


FIG.67a. X 700

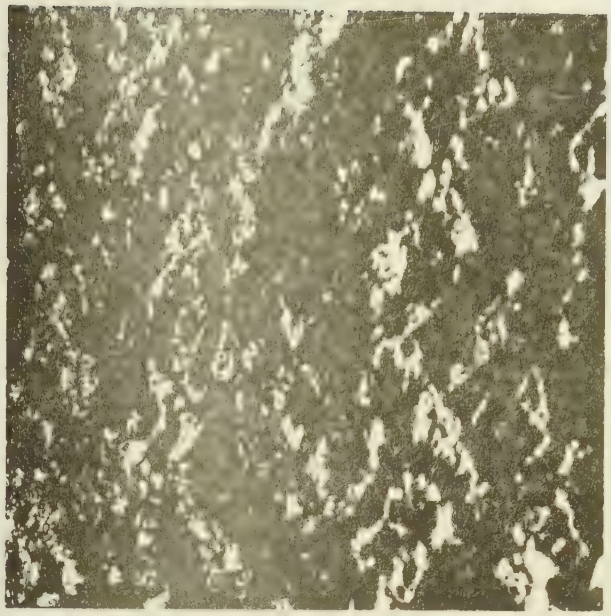


FIG.67b. X 700

FIG.67. *Micrographies d'échantillons comportant 10 % de Ga après 50 % de traction* **a)** *et 25 % de traction* **b)**.

FIG.68a. X 700

FIG.68b. X 700

FIG.68. *Aspects micrographiques d'éprouvettes contenant 10 % de Ga maintenues durant 1600h* **a)** *et 150h* **b)** *à 50°C puis tractionnées de 50 % à 50°C.*

IV.2.2.1. Etude par la microscopie optique.

Dans l'état ductile, la déformation est principalement localisée, comme nous l'avons décrit au Chapitre III, au niveau de certains blocs de cristallites (Figure 65) dont la taille dépend essentiellement de la quantité de gallium absorbée.

a) Etude en fonction de la quantité de Ga *introduite.*

La Figure 66 (a, b, c) montre qu'au fur et à mesure que la quantité de gallium introduite augmente, la taille des blocs de cristallites entre lesquels la déformation est essentiellement localisée, diminue. En d'autres termes, le nombre de cristallites accommodant la déformation imposée augmente.

b) Etude en fonction du taux de déformation. (Figure 67).

Pour une quantité donnée de gallium absorbé, la Figure 67 permet de comparer la surface des échantillons ayant subi des taux croissants de déformation. On constate que la déformation intercristalline devient plus importante lorsque les allongements imposés deviennent plus élevés. La surface devient de plus en plus perturbée et il est alors difficile de discerner les cristallites au microscope optique.

c) Etude en fonction du temps de maintien à 50°C.

La Figure 68 révèle que lorsque le temps de maintien à 50°C est prolongé, la déformation intercristalline devient moins importante. Dans certains cristallites, on constate même la présence de lignes de glissements que l'on ne voit jamais au début de la réapparition de la ductilité.

En résumé, il convient d'insister sur les observations suivantes :

- la déformation est intercristalline. La taille des blocs de cristallites entre lesquels la déformation est localisée diminue lorsque la quantité de gallium augmente,
- le maintien très prolongé à 50°C peut conduire à une modification du mode de déformation, ce temps de maintien correspond à un état où la ductilité des éprouvettes a beaucoup diminué.

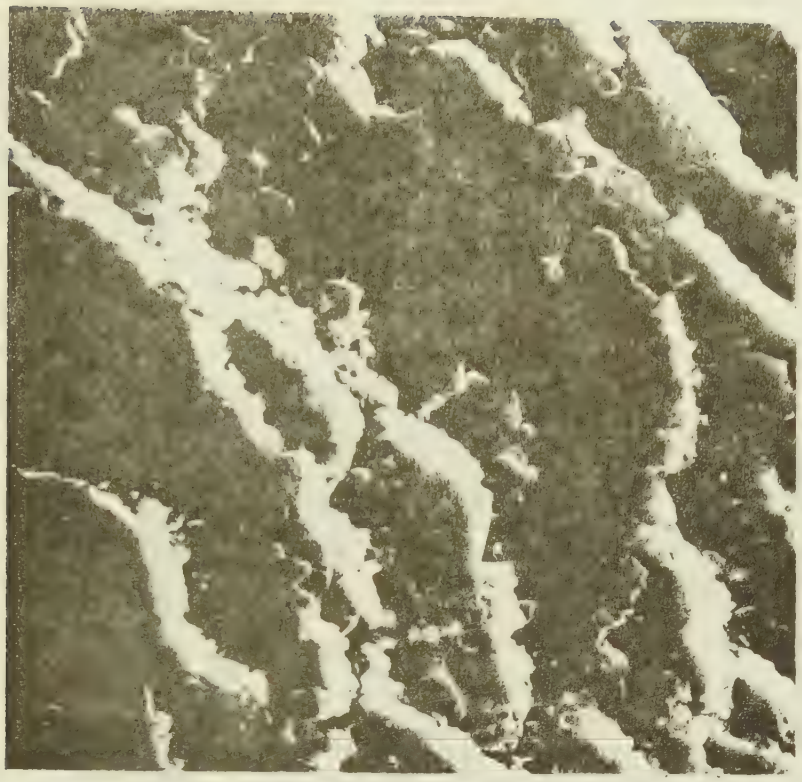


FIG.69a. *Aspect au microscope électronique à balayage de la surface d'échantillons contenant 3 % de Ga et tractionnés de 50 % (Cliché obtenu à l'IRSID).* **X 2500**

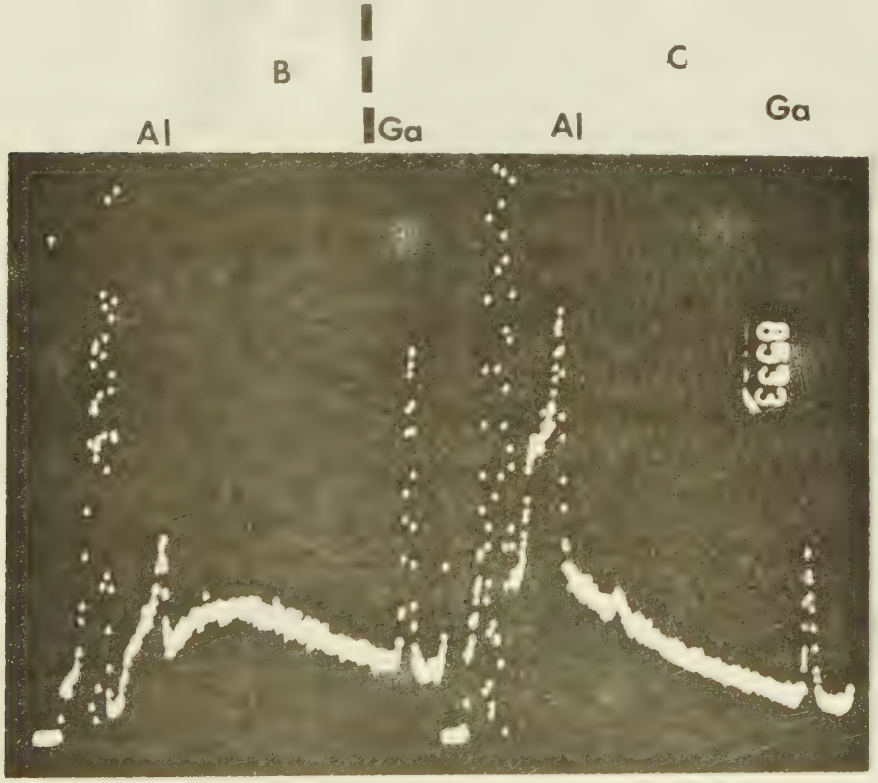


FIG.69b. *Microanalyse du gallium au niveau des parois entre blocs (B) et entre les cristallites (C) réalisée au MEB (IRSID).*

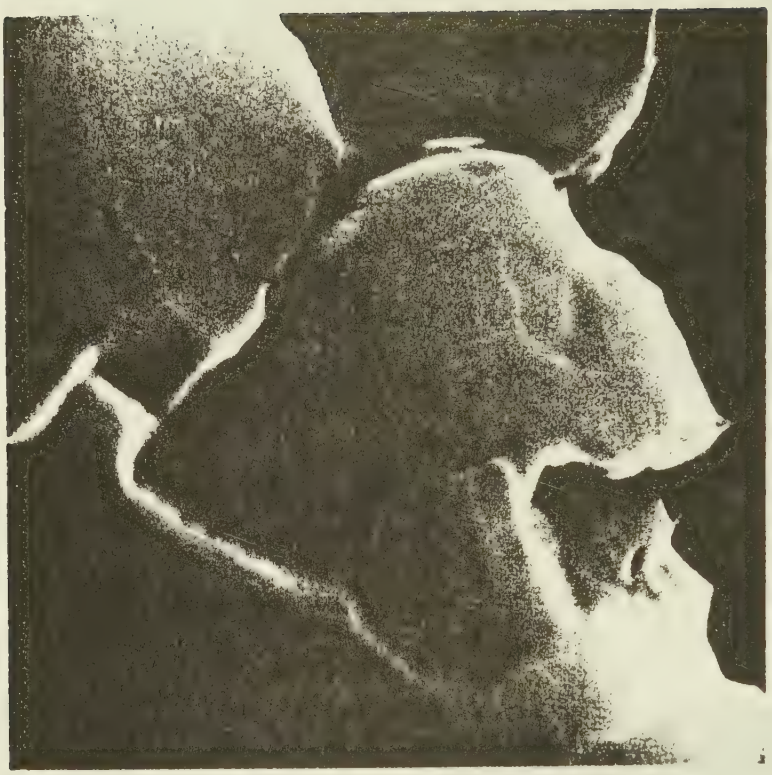


FIG.70. *Déplacement relatif des cristallites. Observation au MEB sur un échantillon contenant 3 % de Ga et tractionné de 100 % à 50°C (IRSID).*

IV.2.2.2. Etude au microscope électronique à balayage.

Au microscope optique nous avons constaté que la déformation intercristalline dont la taille diminue avec la quantité de gallium absorbée. Afin de comprendre les raisons pour lesquelles la déformation est localisée plutôt entre des blocs de cristallites qu'entre les cristallites eux-mêmes, nous avons effectué la micro-analyse qualitative de la teneur locale en gallium au niveau des parois entre blocs et entre les cristallites. A cette fin, l'étude a été effectuée sur des échantillons comportant 3 %* en poids de gallium et allongés d'environ 50 % (Figure 69.a). Les résultats de cette micro-analyse (Figure 69.b) révèlent que la teneur locale en gallium au niveau des blocs où la déformation est localisée est deux fois plus élevée qu'entre les cristallites individuels.

Le glissement intercristallin constaté au microscope optique est, par ailleurs, confirmé par les observations au microscope électronique à balayage (Figure 70).

Bien que nous n'excluons pas le rôle joué par le profil local de la surface différent entre les blocs déchaussés et entre les cristallites sur l'émission locale, nous retiendrons ce résultat lors de la discussion du modèle (§ III.4) qui prévoit une déformation intercristalline localisée aux endroits comportant une solution solide Aℓ-Ga plus riche en gallium.

IV.2.2.3. Etude par les rayons X.

Les propriétés mécaniques des échantillons sont isotropes aussi bien dans l'état laminé que dans l'état ductile après l'imprégnation par le gallium. Cette propriété est due à l'absence de texture qui est montré par les clichés de Debye-Sherrer en retour avec échantillon plan (Figure 71). Dans

---

* Note. Cette teneur globale en gallium a été choisie pour ne pas trop diminuer la taille des blocs entre lesquels la déformation est localisée.

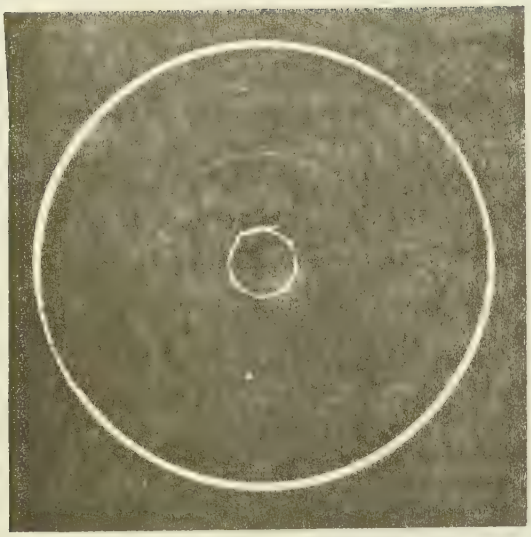


FIG.71a. *Echantillon brut de laminage.*

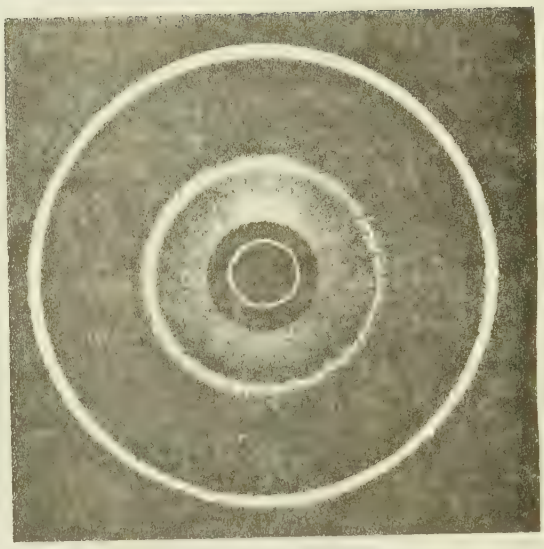


FIG.71b. *Echantillon contenant 10% en poids de Ga (état ductile).*

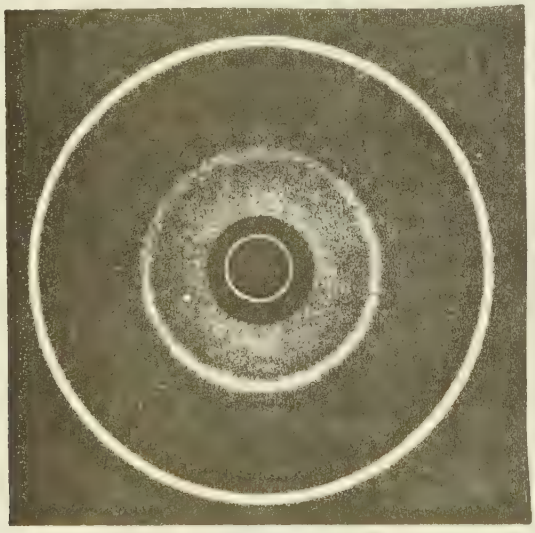


FIG.71c. *Echantillon à 10% de Ga tractionné de 250 %.*

FIG.71d. *Echantillon tractionné de 250 % dont la surface est rendue plane par un polissage électrolytique.*

FIG.71. *Clichés de Debye-Scherrer (K_α Cr rayonnement) en retour sur la surface d'échantillons dans divers états.*

le cas des échantillons contenant du gallium, nous constatons d'une part l'élargissement des anneaux du doublet $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ de la diffraction sur les plans {222} ou {311} et d'autre part l'existence d'un second doublet légèrement décalé qui indique la présence d'une solution solide Aℓ-Ga ayant un paramètre cristallin peu différent de celui de l'aluminium*.

L'absence de renforcements sur les anneaux en retour après des taux croissants d'allongements par traction montre qu'il n'y a pas de forma - tion d'une texture quelconque durant la traction. Par contre, les anneaux deviennent de plus en plus diffus (Figure 71.c). Ce phénomène est la conséquence de l'état perturbé de la surface à la suite d'importantes déformations intercristallines.

Afin d'atténuer l'effet de la surface, perturbée après une déformation par traction 250 % sur la répartition de l'intensité des anneaux de diffraction en retour, nous avons rectifié la surface par polissage électrolytique avant de refaire un cliché (Figure 71.d). Nous constatons alors l'absence de renforcements et de l'anneau central, ce qui provient probablement de l'homogénisation de la solution solide Aℓ-Ga intercristalline avant la traction.

Bien que ces expériences ont été effectuées d'une manière qualitative, l'absence de renforcements, avant et après la déformation, sur des anneaux étaye nos observations au microscope optique montrant la dominance de la déformation intercristalline durant la traction. Rappelons que des conclusions analogues ont été antérieurement tirées par Nutall (89) dans le cas de déformation superplastique d'un alliage de zinc à 22 % Aluminium.

IV.2.3. Etude de la structure par la microscopie électronique.

L'emploi conjoint de la microscopie optique, des rayons X et du microanalyseur en microscopie électronique à balayage (Cameca) a permis de montrer que la déformation des échantillons imprégnés par du gallium à 50°C est essentiellement localisée au niveau de certaines frontières où la teneur en gallium est plus élevée ; frontières limitant des blocs de cristallites.

---

* Note. Le paramètre cristallin calculé à partir de Debye de la solution solide Aℓ- Ga à 15 % en gallium est de l'ordre de 4,8 - 4,11 A, ce qui confirme l'importance de la solubilité de Ga dans Aℓ.

FIG.72. Microscope électronique à 100 KV montrant les cristallites de l'Al-0,26 % Ti laminé de 85 %. X 20.000

FIG.73. Microscopie électronique à 100 KV montrant les précipités de Al_3 Ti.

Afin de préciser la structure des échantillons dans les états brut de laminage et ductile après l'imprégnation par le gallium à 50°C, nous avons examiné au microscope électronique des lames minces préparées à partir de tôles de 1,5 mm d'épaisseur.

En ce qui concerne l'obtention des lames minces d'aluminium, nous avons procédé comme décrit antérieurement dans le Chapitre III (§ III.2.5.2). Après l'imprégnation des échantillons par le gallium et dans l'état ductile, la réactivité électrochimique de l'aluminium et de la solution solide Aℓ-Ga rendent l'amincissement plus délicat. Pour cette raison, la quantité de gallium introduite dans les échantillons pour cette étude a été limitée à 3 % en poids de gallium. L'amincissement jusqu'à 3/10 mm est réalisé dans un bain contenant 800 cc d'alcool éthylique et 200 cc d'acide perchlorique sous une tension de 14 volts à + 5°C. Les lames minces sont ensuite préparées par la méthode des deux jets (86) en utilisant un bain contenant :

100 cc d'alcool méthylique
200 cc d'acide perchlorique
200 cc de glycérine bidistillée

La température du bain lors de l'amincissement est de l'ordre de + 5°C et la tension à vide est de 12-15 volts. Il convient de signaler que malgré tout l'obtention de bonnes lames minces reste assez aléatoire.

Les lames ont tout d'abord été examinées au microscope électronique à 100 Kv afin de déceler les changements structuraux apportés par l'introduction du gallium suivie du maintien à 50°C. Ensuite, des échantillons ont été tractionnés dans le microscope électronique à IMV afin de mettre en évidence les processus de déformation intercristalline des échantillons comportant du gallium.

IV.2.3.1. Microscope électronique à 100 KV.

Etat laminé (Aℓ à 0,26 % Ti laminé de 85 %). La Figure (72) révèle que la taille de cristallites est de 1 à 3 µm et que les frontières entre les cristallites sont mal définies. Nous observons également un nombre important de précipités à l'intérieur des cristallites (Figure 73). Ces précipités semblent être $Aℓ_3$ Ti dont la présence a déjà été constatée dans cet alliage (90).

FIG.74. *Aspect au ME à 100 KV de lames minces préparées à partir de tôles de 1,5 mm d'épaisseur contenant 3 % en poids de Ga et maintenues 75h à 50°C.*

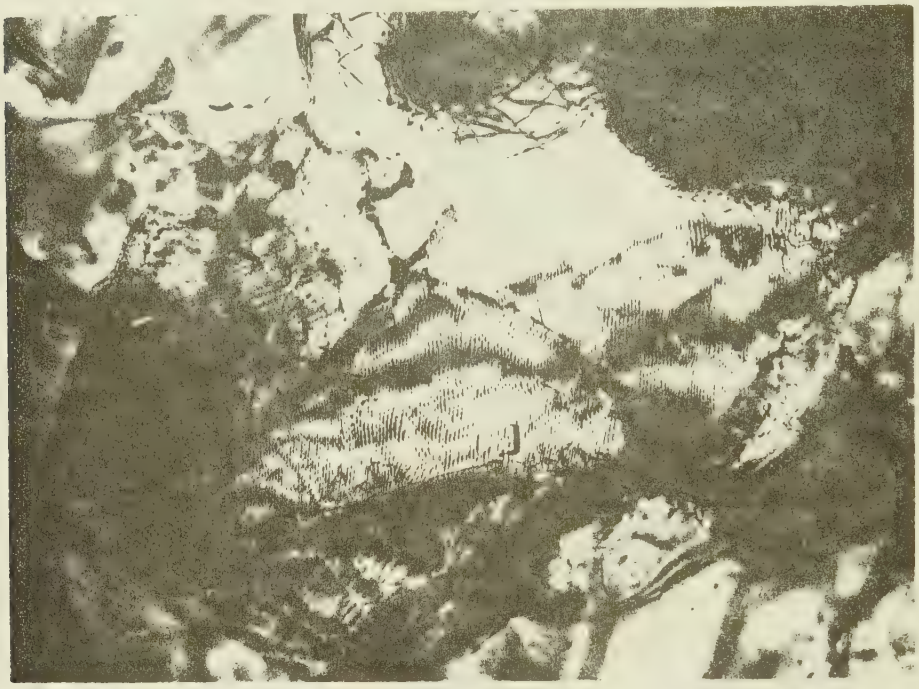


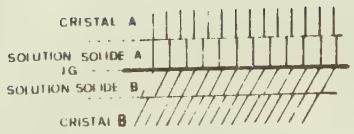
FIG.74a. *Mise en évidence de joints J presque parallèles à la surface.* (**X 48.000**)

FIG.74b. *Franges de moiré* (M) *de translation.* (**X 50.000**)

FIG.74c. X 42.000

FIG.74d. X 55.000

FIGURES c *et* **d.** *Réseaux de dislocations presques parallèles au plan de la lame mince. Ces dislocations peuvent être des dislocations d'interface (remarquer la forte dissociation de certaines de ces dislocations - fig.74c.*



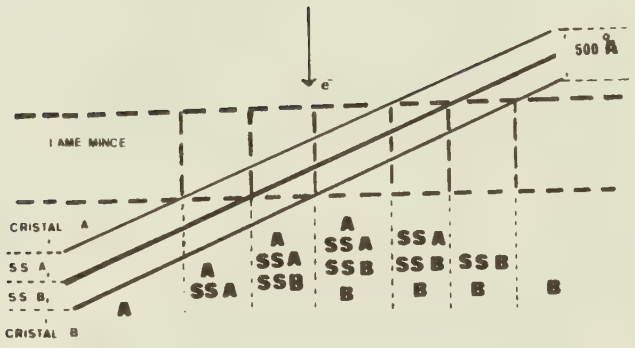


FIG.75. *Représentation schématique de différentes situations possibles des joints et de leur voisinage immédiat dans l'épaisseur d'une lame mince.*

Etat imprégné par du gallium à 50°C. Les observations qualitatives montrent non seulement une superposition de nombreux grains (Figure 74 a, b), mais aussi la présence de franges de moiré (Figure 74.b) dont la nature et l'espacement sont régis par l'orientation du joint par rapport au plan de la lame mince.

En effet, l'épaisseur de la couche de solution solide Aℓ-Ga intercristalline, en supposant que le gallium est réparti également entre tous les joints, est de l'ordre de 400-500 Å. Cette évolution, rappelons-la, n'a cependant qu'une signification statistique car nos observations montrent que la quantité de gallium localisée dans un joint dépend de sa structure (§ IV.2.2.2). Cependant, quelle que soit l'épaisseur de cette solution solide par rapport à celle de la lame mince, on doit s'attendre à constater sur les lames l'une ou l'autre des plages représentées schématiquement sur la Figure 75. Selon les cas nous observons ou non des moirés de translation dus à la superposition d'une matrice cristalline et d'une couche de solution solide de paramètre légèrement différent, à condition que le gradient de concentration entre la matrice et la couche soit très abrupte. Dans le cas simple et pour un plan de joints parallèles à la surface de la lame mince, l'espacement des franges est conditionné par l'écart entre les deux paramètres.

$$\delta_f = \frac{d_1 \quad d_2}{d_1 - d_2} \quad \text{(Référence 91)} \qquad \text{(IV.6)}$$

où δ_f est l'écart entre 2 franges

d_1 et d_2 sont les distances interréticulaires des plans réflecteurs donnant les franges.

Nous avons effectivement trouvé des cas où δ_f correspond à la présence d'une solution solide ayant un paramètre cristallin de l'ordre de 4,10 Å (Figure 74.b), ce qui suggère la présence d'une solution solide contenant au moins 15 % en poids de gallium, mais le plus souvent l'inclinaison du joint, la superposition de deux cristaux ou la présence de dislocations perturbent énormément le système de franges et rend illusoire toute interprétation immédiate.

Outre les franges de moiré et la superposition des cristaux, nous avons constaté la présence de réseaux de dislocations sensiblement parallèles au plan de la lame mince (Figure 74.c, d), ce que nous n'avons pas constaté en l'absence de gallium. Il pourrait donc s'agir de dislocations d'interfaces qui accommodent les différences de paramètres entre la matrice cristalline et la solution solide riche en gallium. Un tel réseau est alors stable.

A partir de nos observations purement qualitatives, nous pouvons donc dire que les échantillons imprégnés par du gallium à 50°C montrent :

1. des franges de moiré et les joints parallèles à la surface de la lame mince,
2. des réseaux de dislocations presque parallèles au plan de la lame mince.

IV.2.3.2. Microscopie électronique à 1 M.V.

Essais in-situ de traction. Ces essais sur des lames contenant 3 % en poids de gallium étaient destinés à connaître les mécanismes qui interviennent pour accommoder la déformation intercristalline que nous avons mise en évidence lors de l'étude au microscope optique (§ IV.2.2.1).

Avant de présenter quelques résultats, il convient de préciser deux difficultés auxquelles nous nous sommes heurté durant cette étude :

- l'une, relative à l'emploi de la platine de traction (92) avec des échantillons superductiles: la déformation n'est pas localisée ce qui nécessite de grands déplacements des mordaches d'amarrage. Une relaxation des contraintes de serrage est également gênante puisqu'elle facilite le glissement des têtes des éprouvettes ;
- l'autre, inhérente à la taille des cristallites qui est de l'ordre de 1 à 3µm (2-3 cristallites dans l'épaisseur de la lame mince), il est donc difficile de préciser les changements structuraux dus à la traction sans avoir recours à des observations sous de nombreux angles d'incidence du faisceau électronique.

Observation d'une lame mince contenant 3 % poids de Ga durant une traction réalisée dans le microscope électronique à IMV (cliché obtenu à l'ONERA).

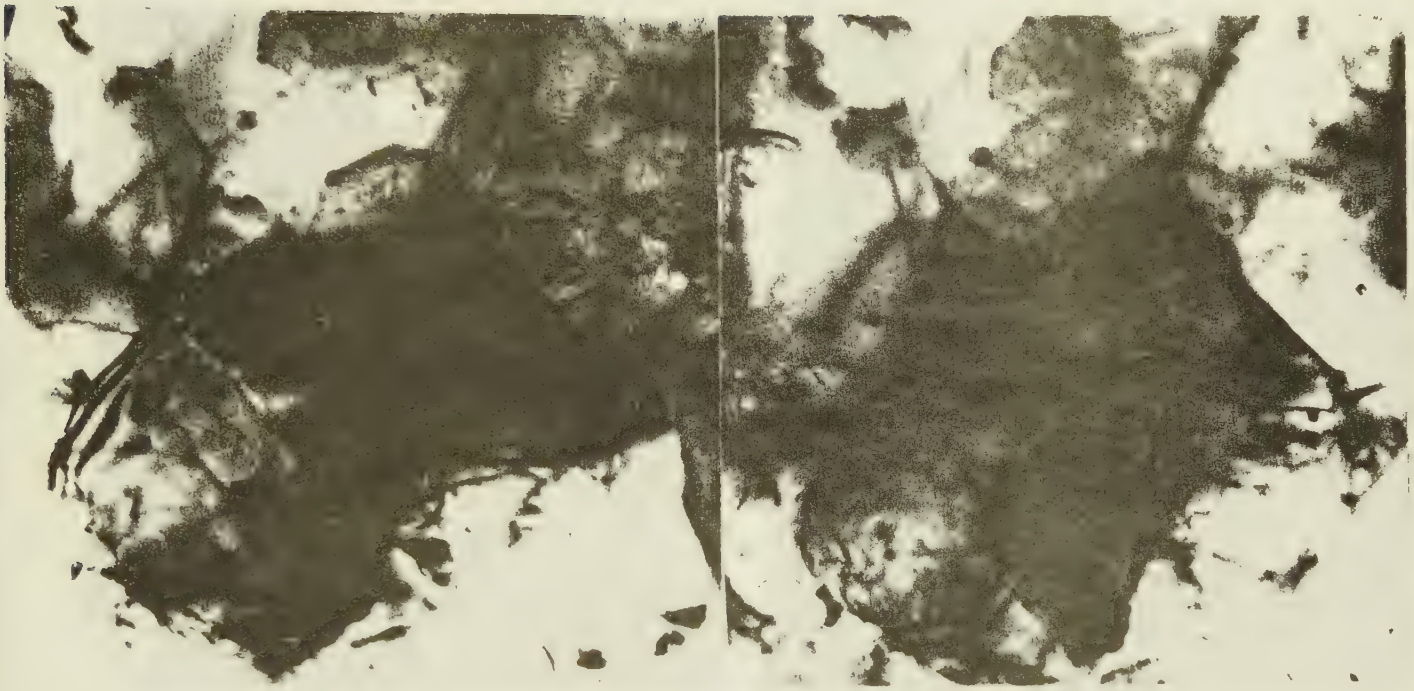


FIG.76a. X 1100 FIG.76b. X 1100

FIG.76. Changements structuraux pouvant être attribués au déplacement relatif des cristallites même place dans l'état non déformé **a**) et après une faible déformation **b**).

M E à I Mev

FIG.77a. X 11000

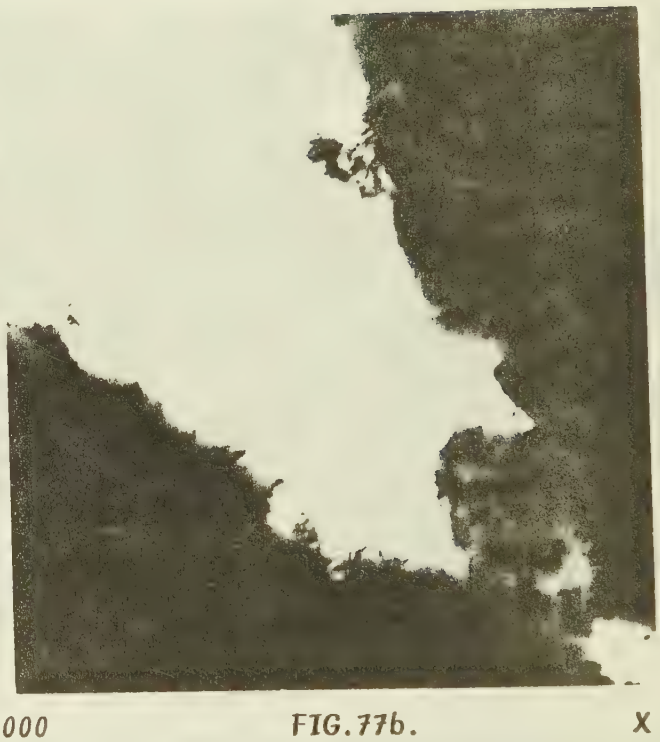


FIG.77b. X 11000

FIG.77. Amincissement local de la lame mince engendré sous l'effet de la traction par le glissement relatif des cristallites situés à proximité d'un trou. Pour une déformation plus forte cet amincissement facilite l'élargissement de ce trou.

Pour des raisons énumérées ci-dessus, nous nous sommes contenté d'examiner les changements structuraux globalement durant la traction sans avoir détaillé nos observations :

- la déformation intercristalline des échantillons superductiles est relativement très faible : aucun mouvement de dislocation n'a été observé. En comparant les deux clichés (Figure 76 a et b) réalisés avant et après un allongement total de 20µm, on remarque un nombre important de changements dus au déplacement relatif des cristallites.

- La présence d'une entaille (le trou formé lors de l'amincissement) ne provoque pas la rupture par propagation d'une fissure. On constate seulement un amincissement progressif de l'échantillon au voisinage de l'entaille. Un tel amincissement sans mouvement de dislocations perceptible, ne peut être dû qu'au glissement relatif des cristallites adjacents. Cependant, les clichés (Figure 77 a et b) obtenus ne sont pas très probants à cet égard.

Nos résultats sont assez fragmentaires et l'étude devrait être poursuivie bien qu'il soit difficile de transposer les observations "in-situ" de traction dans le microscope électronique à celles des échantillons massifs : le nombre de cristallites dans l'épaisseur de la lame mince est réduit est le rôle de la surface libre est alors très important.

-Observations sur des échantillons déformés : Outre les expériences "in-situ" de traction, nous avons examiné quelques lames minces préparées à partir d'échantillons allongés d'environ 90 % à la vitesse de déformation de $2\ \%\ mn^{-1}$.

Tout d'abord il convient de préciser que les expériences de traction ont été réalisées sur des échantillons de 19 x 3 x 0,5 mm (au lieu de 19 x 3 x 1,5 mm utilisé par ailleurs). Sur de tels échantillons, on obtient après un allongement de 90 % une épaisseur d'environ 3/10 mm à partir de laquelle nous avons préparé les lames minces par la méthode des jets.

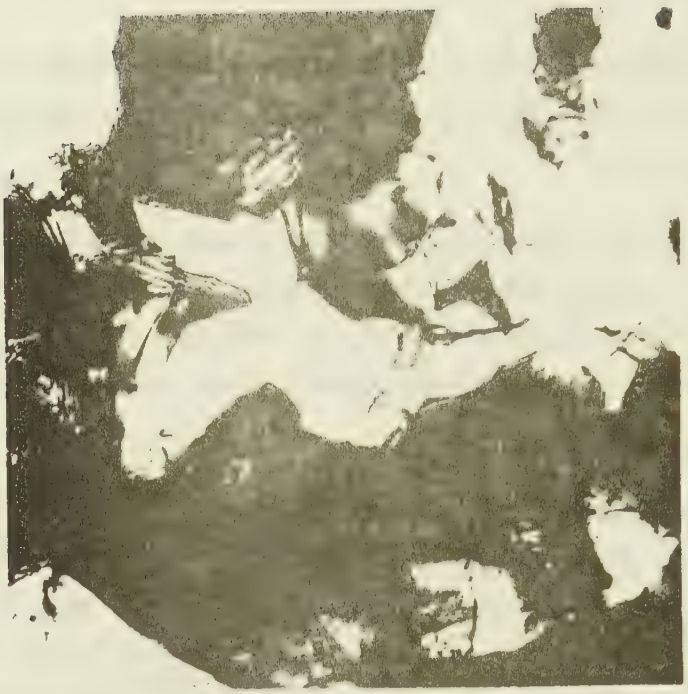


FIG.78. *ME à IMV montrant des cristallites superposés dans une lame contenant 3 % de gallium (l'état ductile).* **X 20000**

FIG.79. *Observation au ME à IMV d'une lame mince préparée à partir d'échantillon contenant 3 % de Ga tractionnés de 90 % à 50°C. Remarquer l'absence de cristallites superposés.* **X 20000**

La comparaison des deux Figures (78 et 79) avant et après traction, révèle d'une part l'absence de moiré et de grains superposés et d'autre part l'absence de dislocations dans les grains, bien que les échantillons aient subi un taux important de déformation par traction.

IV.2.4. Récupération des caractéristiques initiales. (Rôle de la température de maintien).

Nous avons indiqués au § III.2.3.3 que l'accroissement de la température de maintien après la pénétration du gallium liquide réduit la durée de fragilisation transitoire et que la ductilité des échantillons diminue ensuite d'autant plus rapidement que cette température est plus élevée. Rappelons ici que cette diminution de la ductilité a été attribuée à l'étalement du gradient de concentration en gallium de la solution intercristalline.

Dans le but de récupérer les caractéristiques intrinsèques de l'aluminium laminé ($\sigma_{0,2} \simeq 8.5 \times 10^7$Pa) sur les échantillons rendus superductiles ou superplastiques, nous avons étudié l'influence de quelques traitements thermiques sur les caractéristiques mécaniques.

Le Tableau XXXII rassemble les valeurs de $\sigma_{0,2}$ et de l'allongement obtenues par traction à 50°C après 1 h de maintien à différentes températures sur des échantillons préalablement rendus ductiles par imprégnation du gallium et maintien à 50°C. *Nous constatons que quelle que soit la température, la limite élastique est plus basse sur les échantillons comportant le plus de gallium et qu'un maintien durant 1 h à 100°C suffit pour récupérer la valeur de $\sigma_{0,2}$ de l'aluminium laminé, tout en conservant une capacité de déformation plus importante que celle de l'état laminé sans gallium.*

FIG.80. Aspects micrographiques montrant la taille des grains révélés par traction à 50°C.

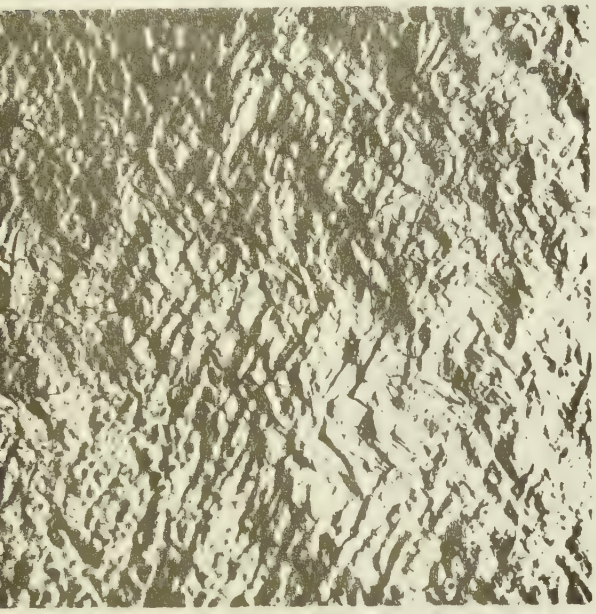


FIG.80a. Echantillon laminé et recuit 1h à 300°C.

X 500

FIG.80b. Echantillon laminé, contenant 3 % de Ga, maintenu 75h à 50°C et recuit 1h à 200°C.

X 500

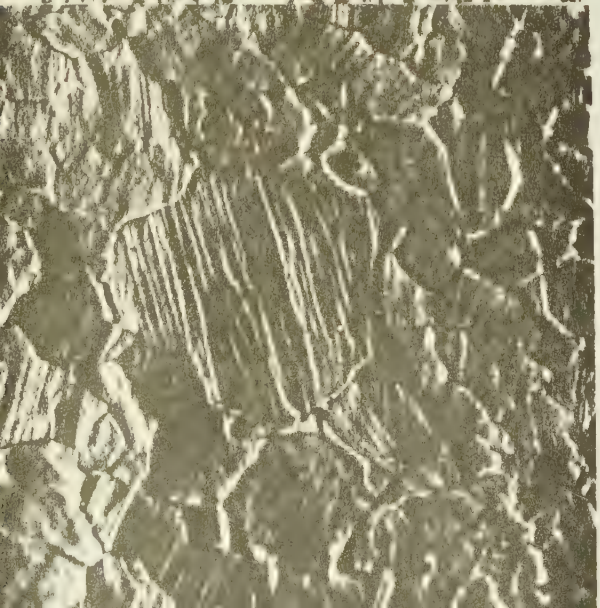


FIG.80c. Echantillon laminé, contenant 10 % de Ga, maintenu 150h à 50°C et recuit 1h à 300°C.

X 500

TABLEAU XXXII

Température	Quantité de Ga absorbée %	Limite élastique $\sigma_{0,2}$ X 10^7 Pa	Allongement Total %
50°C *	0	10	12 ± 2
	3	4,7	100 ± 10
	10	4,0	300 ± 20
100°C	0	11	10 ± 2
	3	10,5	40 ± 5
	10	9,5	60 ± 5
200°C	0	11,2	10 ± 2
	3	9,0	40 ± 5
	10	8,5	60 ± 5
300°C	0	10	15 ± 2
	3	8	40 ± 5
	10	7	60 ± 5

* Les caractéristiques indiquées pour 50°C sont celles de l'état ductile initial pour une teneur globale en gallium donnée.

En ce qui concerne la structure on remarque au microscope optique que pour une température de recuit donnée, la taille moyenne des grains est plus grande lorsque la quantité de gallium introduite dans les échantillons est plus forte (Figure 80). En outre, quelle que soit la température, la taille des grains n'est pas homogène et ce fait est particulièrement marqué lorsque la température de recuit atteint ou dépasse 200°C. Il convient d'insister sur le fait qu'aucun grossissement notable du grain n'est perceptible sur l'alliage sans gallium porté 1 h à 300°C (il n'y a pas non plus de modification sensible des propriétés mécaniques observées).

entre 1 et 2 % de l'épaisseur de la tôle au moment du passage entre les cylindres (comme pour les échantillons laminés par passes croisées).

L'étude sur le plan structural des tôles laminées unidirectionnellement montre que la taille des cristallites entourés de gallium est très hétérogène. Outre la taille qui varie de 0,5µm à 10-20µm, la plupart des gros cristallites sont alignés dans le sens du laminage (Figure 83) et les tôles présentent une forte texture (93) alors que le laminage croisé conduit à des cristallites plus ou moins équiaxes sans texture prononcée.

Les caractéristiques mécaniques en traction à 50°C avec une vitesse d'allongement fixée à 2 % mn^{-1} sont présentées dans le Tableau XXXIII. Nous remarquons qu'en général le comportement mécanique de ces échantillons est analogue à celui des échantillons laminés par passes croisées : les échantillons sont fragiles immédiatement après la pénétration du gallium et deviennent ductiles par un maintien prolongé à 50°C. Dans l'état ductile, la limite élastique augmente avec le temps de maintien et la ductilité est d'autant plus importante que la quantité de gallium absorbée est plus forte.

TABLEAU XXXIII

Quantité de Ga absorbée % en poids	Temps de maintien à 50°C	Caractéristiques mécaniques en traction à 50°C			
		σ 0,2 X 10^7 Pa	σ max X 10^7Pa	m	Allongement %
0	50 h	10,5	11,7		12 ± 2
1	25 h	9,4	13	0,08	40 ± 5
	50 h	10,2	13	0,08	40 ± 5
2	50 h	9,5	12,5	0,13	55 ± 5
3	50 h	9	11,5	0,17	70 ± 5
6	125 h	7,5	9,2	0,22	80 ± 5
10	150 h	6,7	8,5	0,22	110 ± 10
15	225 h	5,8	8,2	0,22	120 ± 10

FIGURES 81 et **82**. *Lignes de glissements sur un échantillon contenant 10 % en poids de Ga recuit 1h à 300°C et tractionné à 50°C.*

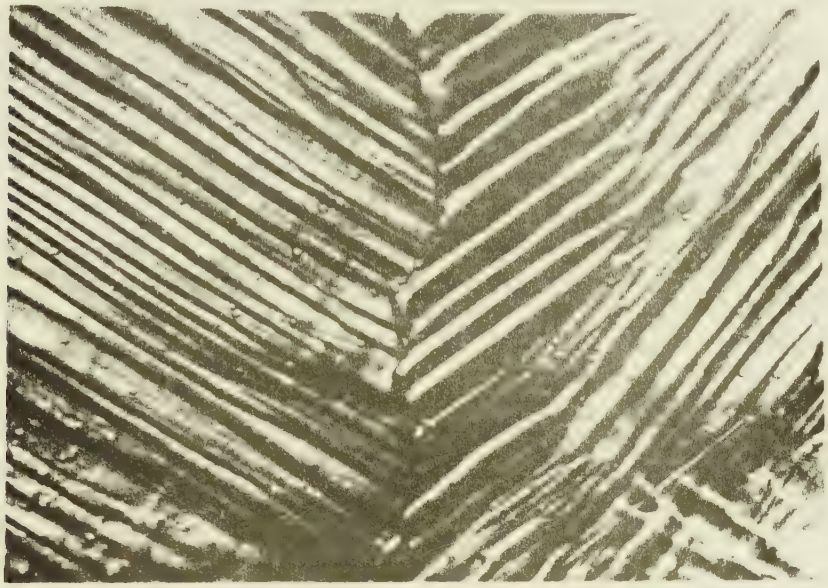


FIG. 81. *Lignes de glissements près d'un joint.* X 700

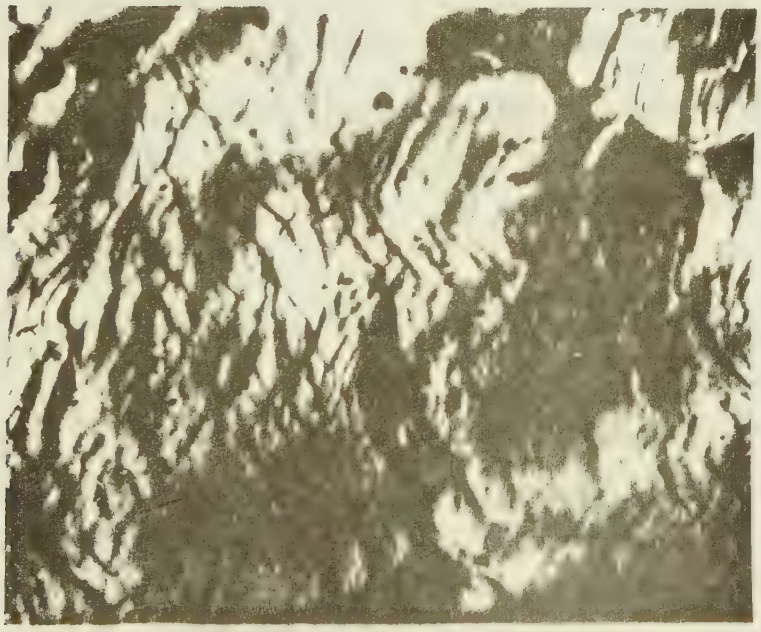


FIG. 82. *Lignes de glissements sinueuses observées dans certains gros cristaux.* X 1600

Les modifications structurales observées doivent amener une modification des processus de déformation. C'est ainsi que les Figure 81 et 82 montrent des lignes de glissements dans les gros grains présents dans l'alliage Aℓ-Ti comportant 10 % en poids de gallium et maintenu finalement 1 h à 300°C. Deux observations s'imposent en ce qui concerne les lignes de glissements produites par traction à 50°C :

- elles sont sinueuses,
- elles sont plus épaisses près des joints.

Rappelons qu'un tel faciès de lignes de glissements sur l'aluminium recristallisé n'est observé que par traction à des températures supérieures à 300°C, soit supérieures à $0,5T_f$ (T_f est la température absolue de fusion).

En résumé :

- Après un maintien durant 1 h à 100°C, les échantillons superductiles récupèrent la limite élastique de l'état laminé, tout en conservant une plus grande aptitude à la déformation.

- La croissance anormale des grains à une température donnée est d'autant plus importante que les échantillons comportent plus de gallium.

- Les lignes de glissements sont plus épaisses et sinueuses dans l'aluminium-titane comportant 10 % de gallium recristallisé à gros grains par simple maintien durant 1 h à 300°C.

IV.2.5. Etude de matériaux dont l'état initial est différent.

IV.2.5.1. Cas particulier du laminage unidirectionnel.

Jusqu'à présent, nous n'avons utilisé que les échantillons obtenus par un laminage avec passes croisées. Ce mode de laminage étant plus difficile à mettre en oeuvre industriellement, nous avons étudié la possibilité d'obtenir le comportement superplastique sur des largets laminés unidirectionnellement. Pour cette étude, les échantillons sont obtenus par un laminage unidirectionnel de 85 %, le taux de réduction par passe est maintenu

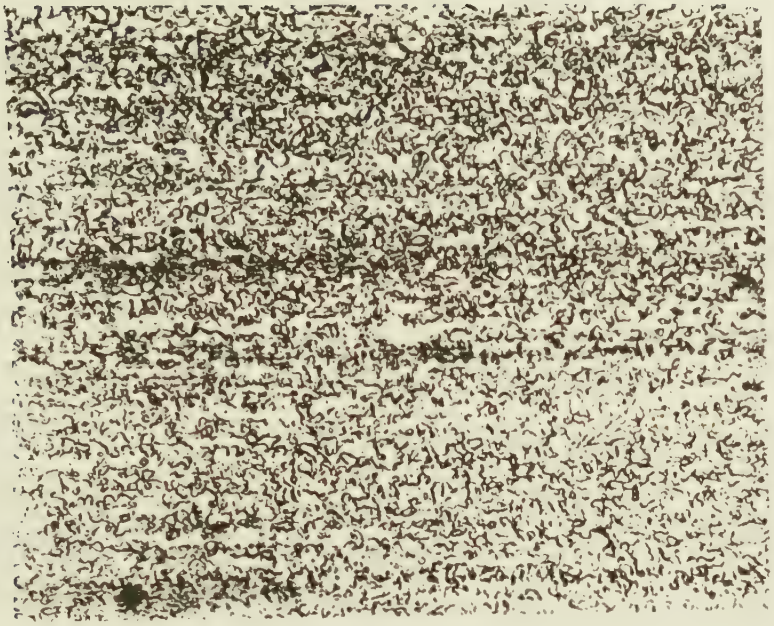


FIG.83. *Cristallites entourés par une solution solide Al-Ga révélée par une attaque électrochimique sur un échantillon obtenu par laminage unidirectionnel de 85 %. X 500*

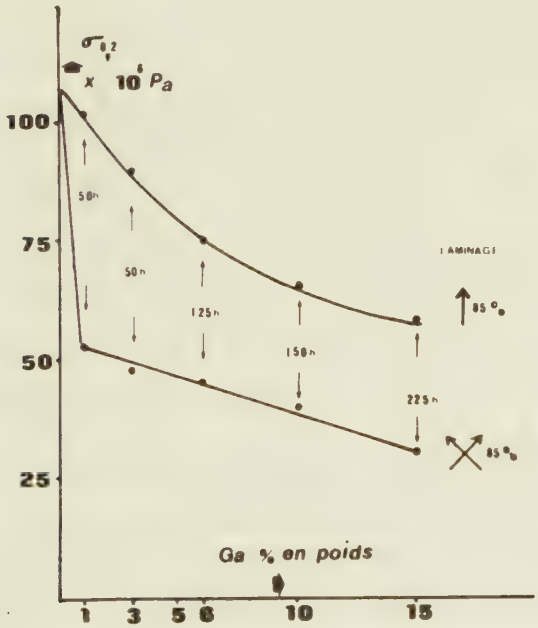


FIG.84. *Ecolution de $\sigma_{0,2}$ en fonction de la quantité de Ga absorbée pour deux modes de laminage.*

entre 1 et 2 % de l'épaisseur de la tôle au moment du passage entre les cylindres (comme pour les échantillons laminés par passes croisées).

L'étude sur le plan structural des tôles laminées unidirectionnellement montre que la taille des cristallites entourés de gallium est très hétérogène. Outre la taille qui varie de 0,5µm à 10-20µm, la plupart des gros cristallites sont alignés dans le sens du laminage (Figure 83) et les tôles présentent une forte texture (93) alors que le laminage croisé conduit à des cristallites plus ou moins équiaxes sans texture prononcée.

Les caractéristiques mécaniques en traction à 50°C avec une vitesse d'allongement fixée à 2 % mn^{-1} sont présentées dans le Tableau XXXIII. Nous remarquons qu'en général le comportement mécanique de ces échantillons est analogue à celui des échantillons laminés par passes croisées : les échantillons sont fragiles immédiatement après la pénétration du gallium et deviennent ductiles par un maintien prolongé à 50°C. Dans l'état ductile, la limite élastique augmente avec le temps de maintien et la ductilité est d'autant plus importante que la quantité de gallium absorbée est plus forte.

TABLEAU XXXIII

Quantité de Ga absorbée % en poids	Temps de maintien à 50°C	Caractéristiques mécaniques en traction à 50°C			
		$\sigma_{0,2}$ X 10^7 Pa	σ_{max} X 10^7 Pa	m	Allongement %
0	50 h	10,5	11,7		12 ± 2
1	25 h	9,4	13	0,08	40 ± 5
	50 h	10,2	13	0,08	40 ± 5
2	50 h	9,5	12,5	0,13	55 ± 5
3	50 h	9	11,5	0,17	70 ± 5
6	125 h	7,5	9,2	0,22	80 ± 5
10	150 h	6,7	8,5	0,22	110 ± 10
15	225 h	5,8	8,2	0,22	120 ± 10

Cependant, les remarques suivantes peuvent être faites :

- la durée de la fragilisation transitoire pour une quantité donnée de gallium absorbée reste identique pour les deux modes de laminage (Tableau XXXIV), bien qu'il existe une différence dans la taille et la morphologie des cristallites.

TABLEAU XXXIV

Quantité de Ga absorbée % en poids	Durée de fragilisation transitoire	
	Laminage unidirectionnel	passe croisée
1	20 - 25 h	20 - 25 h
3	40 - 50 h	40 - 50 h
5	75 - 85 h	75 - 85 h

- *La limite élastique* $\sigma_{0,2}$, pour un temps de maintien et une quantité de gallium donnés, *est plus élevée sur les échantillons laminés unidirectionnellement* (Tableau XXXV).

- Les allongements, pour une quantité de gallium absorbée, sont relativement faibles dans le cas des échantillons laminés unidirectionnellement (Figure 84, Tableau XXXV). Ainsi pour 10 % en poids de gallium on obtient les allongements d'environ 120 %. Sur les échantillons laminés unidirec - tionnellement et de 300 % sur ceux obtenus par passes croisées.

- La valeur de m, pour une quantité donnée de gallium absorbée, est rela - tivement faible pour les échantillons obtenus par le laminage unidirectionnel (Tableau XXXV). Tandis que m et les allongements augmentent systémati - quement avec la quantité de gallium sur les échantillons préparés par laminage croisé ; ces valeurs n'évoluent guère de façon significative sur les échantillons obtenus par laminage unidirectionnel.

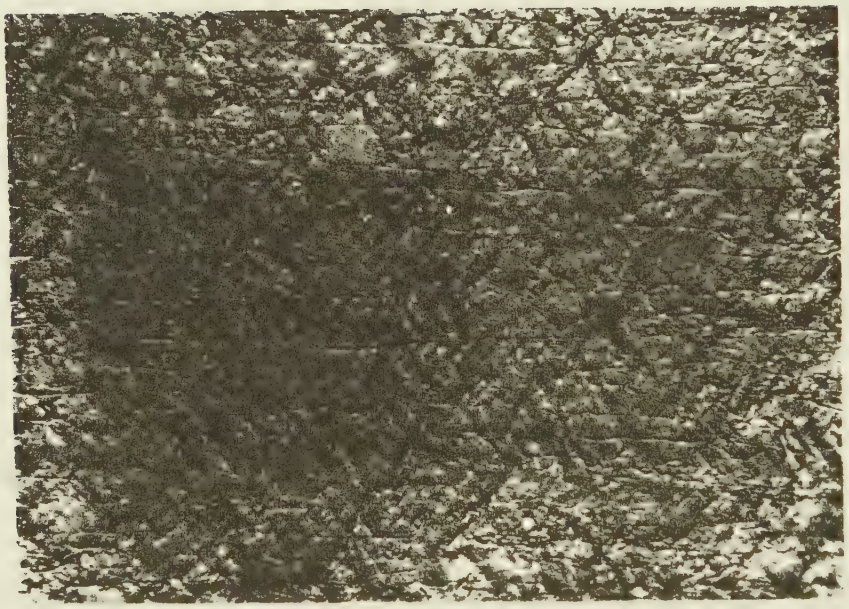


FIG.85. *Aspect micrographique d'un échantillon obtenu par laminage unidirectionnel contenant 3 % de Ga après une traction de 80 % à 50°C (existence de lignes de glissements). X 1200*

TABLEAU XXXV

Quantité de Ga absorbée % poids	Laminage unidirectionnel		Laminage croisé	
	m	Allongement %	m	Allongement %
1	0,08	40 ± 5	0,12	70 ± 5
3	0,17	70 ± 5	0,25	100 ± 10
6	0,22	80 ± 5	0,33	200 ± 10
10	0,22	110 ± 10	0,40	300 ± 20
15	0,23	120 ± 10	0,47	400 ± 20

En ce qui concerne le mode de déformation, nous avons constaté que la déformation intercristalline est quasi inexistante dans les échantillons obtenus par laminage unidirectionnel (Figure 85). Même sur des échantillons comportant 3 % de gallium, nous observons dans l'état ductile un nombre important de lignes de glissements, ce qui n'a jamais été perçu sur les échantillons obtenus par laminage croisé (Figures 66 a, d).

En résumé, bien que notre étude des échantillons obtenus par laminage unidirectionnel soit assez sommaire, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- *Non seulement la taille, mais aussi la morphologie des cristallites conditionnent le comportement dans l'état ductile.* Le glissement intercristallin est favorisé lorsque les cristallites sont plus ou moins équiaxes (laminage croisé).

- Le laminage unidirectionnel ne peut pas être utilisé pour obtenir des états superplastiques à 50°C après la pénétration du gallium liquide et la formation in-situ d'une solution solide Al-Ga intercristalline.

IV.2.5.2. Cas particulier d'un composite: Aluminium-Alumine à 50°C.

La structure initiale à grains fins peut être obtenue par laminage contrôlé des largets filés à la presse. Elle peut aussi être obtenue sans opération de laminage grâce aux techniques d'élaboration des composites $A\ell$-$A\ell_2\ O_3$. Parmi ces composites on peut citer : le SAP (Alu Suisse), l'APM (Alcoa), le frittoxal (Tréfimétaux) et l'Hidumium 100 (High duty alloys). Les caractéristiques de ces produits sont (94, 95, 96) :

- une limite élastique très élevée,
- une capacité de déformation faible,
- une très bonne résistance au fluage même aux températures élevées pouvant atteindre 500°C.

La faible ductilité à la température ambiante et la formation des cavités à hautes températures sont un handicap très sérieux pour l'utilisation de ces matériaux.

Partant de nos expériences sur l'aluminium laminé, nous avons effectué quelques essais sur le composite $A\ell$ 10 % $A\ell_2\ O_3$ qui présente de fins cristallites de 1 à 2µm.* Le Tableau XXXVI résume nos résultats à 50°C en fonction de la quantité de gallium absorbée.

TABLEAU XXXVI

Quantité de Ga %	Temps de maintien à 50°C	Caractéristiques mécaniques à 50°C		
		$\sigma_{0,2}$ X 10^7 Pa	σ_R X 10^7 Pa	A % Total
0	50 h	20	21	8 ± 2
1,5	50 h	0,75	5,5	55 ± 5
3	50 h	0,55	4,5	150 ± 20
5	50 h	0,3	2,5	300 ± 20

* Nous remercions Dr. Niels Hansen dela Commission de l'énergie atomique à RISO (Danemark) d'avoir bien voulu nous fournir le matériau $A\ell$ 10 % $A\ell_2\ O_3$ utilisé pour cette étude.

- La limite élastique $\sigma_{0,2}$ des échantillons imprégnés du gallium est extrêmement faible même pour de petites quantités de gallium introduites. Après l'imprégnation par 1,5 % en poids de gallium, la limite élastique chute à 0,75 X 10^7 pa (20 X 10^7 Pa dans l'état brut, sans gallium).

- Les allongements sont d'autant plus importants que la quantité de gallium absorbée est plus élevée. Après l'imprégnation par 5 % en poids de gallium, les échantillons sont capables de subir 300 % d'allongement à 50°C (8 % dans l'état brut).

- La charge de rupture diminue avec l'accroissement de la quantité de gallium absorbée. Elle passe de 21 X 10^7 Pa dans l'état brut à 2,5 X 10^7 Pa dans l'état ductile pour les échantillons comportant 5 % en poids de gallium.

- La valeur de m, coefficient de sensibilité à la vitesse de déforma - tion pour $\dot{\varepsilon}_0$ = 0,02 min^{-1} est 0,37 avec les échantillons contenant 5 % en poids de gallium, ce qui est caractéristique d'un état superplastique.

Le nombre limité des échantillons dont nous disposions ne nous a pas permis d'étudier la structure des échantillons après l'imprégnation par le gallium qui leur confère des valeurs de $\sigma_{0,2}$ tout à fait inhabituelles dans le cas des matériaux composites. Ces faibles valeurs de $\sigma_{0,2}$ obtenues grâce à la présence de gallium dans la structure autorise la mise en forme à 50°C par les techniques de mise en forme pneumatique utilisée pour des polymères.

Enfin, comme dans le cas des échantillons laminés, les caractéristiques intrinsèques peuvent être récupérées par un simple traitement de recuit qui permet l'élimination de la solution solide Aℓ-Ga intercristalline à bas point de fusion (Cf. § III.4).

Par exemple après un recuit 1 h à 450°C, une imprégnation par 5 % en poids de gallium, un maintien durant 50 h à 50°C, une déformation de 200% et un maintien final durant 1 h à 300°C, nous avons mesuré :

$$\sigma_{0,2} = 19 \times 10^7 \text{ Pa}$$
$$\sigma_R = 20 \times 10^7 \text{ Pa}$$
$$A_T = 6 \pm 2 \%$$

valeurs qui sont très proches des caractéristiques initiales des échan - tillons sans gallium

$$\sigma_{0,2} = 20 \times 10^7 \text{ Pa}$$
$$\sigma_R = 21 \times 10^7 \text{ Pa}$$
$$A_T = 8 \pm 2 \%$$

Ainsi cette étude montre qu'il est possible d'appliquer la technique de la pénétration de gallium liquide à 50°C même dans une structure intrinsèque à grains fins pour obtenir les caractéristiques d'un état superplastique.

IV.3. DISCUSSION DES RESULTATS.

Il convient tout d'abord de rappeler les points essentiels du modèle que nous avons proposé au Chapitre III pour expliquer la fragilité transitoire et l'accroissement de la ductilité des échantillons imprégnés par du gallium.

La pénétration intergranulaire du gallium liquide dans l'aluminium à 50°C étant très importante, l'absorption d'une quantité de gallium déposée se fait essentiellement au niveau des joints. A ce moment, on obtient une structure dans laquelle les fins cristaux d'aluminium sont entourés par un film de solution liquide contenant à 50°C environ 95 % de gallium. La présence de ce film détruit la cohésion intergranulaire et les éprouvettes se rompent sous de faibles charges. Le maintien prolongé à 50°C conduit à l'élimination progressive de ce film liquide par la formation d'une solution solide Aℓ-Ga dont la composition dépend du temps de maintien à 50°C. Cette solution solide au début de la transformation solution liquide-solution solide peut contenir au maximum 20 % en poids de gallium d'après le diagramme d'équilibrage admis (31). Cela conduit à la formation d'une structure dans laquelle les cristallites d'aluminium (T_f = 993°K) sont entourés par une solution solide Aℓ-Ga à bas point de fusion (T_f = 333°K au minimum), laquelle favorise le déplacement relatif des cristallites et permet d'accroître la ductilité des échantillons laminés.

A partir de ce modèle nous examinerons nos résultats obtenus dans ce chapitre sur l'alliage Aℓ-Ti à 0,26 % Ti laminé. Rappelons d'abord la taille des cristallites entourés d'une solution solide Aℓ-Ga, figurant dans cette étude.

Aℓ-0,26% Ti laminage croisé de 85 %	:	cristallites de 1 à 5µm
Aℓ-0,26% Ti laminage unidirectionnel de 85 %	:	" 0,5 à 12µm
Aℓ-0,26% Ti laminage croisé de 42 %	:	" 5 à 12µm
Aℓ-0,03% Fe laminage croisé de 85 %	:	" 4 à 12µm

- *Quel que soit le temps de maintien à 50°C, les échantillons contenant 20 % en poids de gallium restent fragiles à cette température* (Cf.§ IV.2.1). Cette observation est en accord avec notre modèle qui prévoit la fragilisation lorsque le gallium existe en tant que solution liquide intergranulaire. En effet, la solubilité de gallium dans l'aluminium à 50°C est de l'ordre de 20 %. Au-delà de cette limite, il subsiste un film liquide quel que soit le temps de maintien à 50°C et la fragilité devient permanente.

- *La durée de fragilité transitoire est réduite lorsque la traction a lieu à très faible vitesse* (Cf. § IV.2.1.2). Bien que nous n'ayons aucune donnée quantitative, la quantité de gallium liquide localisée dans un joint doit varier de l'un à l'autre en fonction de la désorientation relative locale des cristaux. La formation de la solution solide Aℓ-Ga par maintien à 50°C est ainsi réalisée tout d'abord dans les joints contenant le moins de gallium. Après un certain temps de maintien à 50°C, il existe des joints qui comportent une solution solide Aℓ-Ga et d'autres une solution liquide. Les échantillons sont alors fragiles lorsque on leur impose une contrainte, la cohésion n'étant localement assurée que par les tensions interfaciales et la fissure produite pourrait se propager de façon catastrophique.

Lorsque la traction à 50°C est réalisée à $\dot{\varepsilon}_0 = 0{,}02\ mn^{-1}$, les échantillons se rompent brutalement sous de faibles contraintes. Par contre, durant une traction à $\dot{\varepsilon}_0 = 0{,}002\ mn^{-1}$, cette même valeur de contrainte n'est atteinte qu'après une déformation de 4 à 5 %. Durant cette période, il est fort probable que la diffusion accrue du gallium sous l'effet combiné de la contrainte et de la durée de traction conduise à la formation généralisée du film de solution solide et à la réapparition de la ductilité après des temps de maintien moins prolongés à 50°C qu'en l'absence de contraintes.

- *La durée de fragilisation transitoire est réduite pour une quantité de gallium donnée, lorsque les cristallites sont de faible taille* (Cf. Tableau XXVI). Le film liquide intergranulaire qui se forme après l'absorption d'une quantité de gallium donnée est d'autant plus mince que la taille des cristallites est plus faible. Par conséquent, le temps de maintien à 50°C nécessaire pour transformer ce film liquide en une solution solide par diffusion volumique du gallium de part et d'autre d'un joint sera d'autant plus court que les cristallites sont de faibles tailles. La taille de cristallites d'aluminium à 0,26 % Titane laminé de 85 % étant la plus faible, il est normal que la durée de fragilisation transitoire, pour une quantité de gallium absorbée, soit la plus courte pour ces échantillons.

- *La ductilité pour une quantité de gallium donnée est plus importante lorsque la taille des cristallites est faible* (Cf. Tableau XXVII). Lorsque la taille des cristallites est inférieure à 10µm, nous avons constaté le déplacement relatif de blocs de cristallites. Un tel déplacement peut être assuré soit par un transport de matière ou par fluage dans les cristallites, soit par un transport de matière ou par fluage dans le plan intergranulaire. Faute de l'un ou de plusieurs de ces mécanismes le déplacement relatif des blocs conduirait à la formation de fissures (67).

Ashby (64, 65) a montré que la viscosité η_c d'un cristal dans un agrégat polycristallin est liée à la température T et à la taille des cristaux d par une relation de la forme :

$$\eta_c = \frac{K\,T\,d^2}{A\,D_V\,\Omega\left(1 + \frac{\pi\delta}{d}\frac{D_b}{D_V}\right)} \qquad \text{(IV.7)}$$

avec D_V le coefficient de diffusion volumique
D_b le coefficient de diffusion intergranulaire
δ épaisseur du joint ($\simeq 2\,b$) où la diffusion intergranulaire est très importante
Ω le volume atomique

Sachant que

$$\dot{\varepsilon} = \tau / \eta_c$$

τ étant la contrainte de cisaillement, on obtient pour $\dot{\varepsilon}$:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{B \sigma \Omega}{K T} \frac{D_v}{d^2} \left(1 + \frac{\pi \delta}{d} \frac{D_b}{D_v} \right) \qquad (IV.8)$$

Rappelons que ces relations ont été établies dans le cas des matériaux monophasés.

Dans l'aluminium imprégné par du gallium, les cristallites d'aluminium de quelques microns sont entourés par une couche relativement mince de solution solide Aℓ-Ga à bas point de fusion. Les processus diffusionnels sont alors très importants dans cette couche et on peut considérer δ comme étant ici l'épaisseur de la solution intercristalline. Même avec cette définition de δ, on constate que la viscosité d'un polycristal est d'autant plus faible que la taille des cristallites est plus réduite (relation IV.7). En d'autres termes, plus les cristallites sont de faibles dimensions, mieux l'accomoda - tion par déplacement intercristallin est réalisé, ce qui permet la poursuite de la déformation. Ainsi la ductilité des échantillons imprégnés par du gallium est d'autant plus importante que la taille des cristallites est plus faible, ce que l'on observe également dans le cas des autres matériaux superplastiques.

- *La ductilité augmente avec la quantité de gallium absorbée* (Cf. Tableau XXV). Nous avons remarqué lors de notre étude de déformation que l'accroissement de la quantité de gallium absorbée produit la diminution de la taille effective des blocs où la déformation intercristalline est essentiellement localisée. L'accroissement de la quantité de gallium aboutit en effet à l'augmentation d'épaisseur δ de la couche de solution solide Aℓ-Ga et à la réduction de la taille des cristallites d, ce qui conduit à la diminution de la viscosité selon la relation IV.7. L'accommodation du glissement intercristallin est alors meilleure et la ductilité des échantillons augmente avec la quantité de gallium.

- *La limite élastique $\sigma_{0,2}$ diminue avec la quantité de gallium absorbée* (Cf. Tableau XXV). En se rappelant que l'accroissement de la quantité de gallium absorbée aboutit à la diminution de la taille effective des cristallites d et à l'augmentation de l'épaisseur δ de la solution solide, on voit à partir de la relation IV.8 que pour une vitesse de traction imposée ($\dot{\varepsilon} = 0{,}02\ m\,n^{-1}$), σ la contrainte d'écoulement doit être d'autant plus faible que la quantité de gallium absorbée est plus élevée.

- *La limite élastique $\sigma_{0,2}$ pour une quantité de gallium absorbée est plus élevée pour des échantillons à gros cristallites* (Cf. Tableau XXV). L'épaisseur δ de la solution solide est plus élevée, pour une quantité de gallium donnée, dans le cas des échantillons à gros cristallites.

La vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ variant comme d^{-3} (relation IV.8), un accroissement de la taille d des cristallites doit conduire pour une vitesse de déformation imposée, à l'accroissement de la contrainte d'écoulement nécessaire.

- *La limite élastique augmente avec le temps de maintien à 50°C* (Cf. Tableau XXVIII). Au début de la transformation du film liquide en solution solide, celle-ci peut contenir au maximum 20 % en poids de gallium, la température de fusion de cette solution solide est alors 60°C environ. Au fur et à mesure que le temps de maintien à 50°C augmente, la solution solide s'appauvrit en gallium par la diffusion volumique, par conséquent la température de fusion de cette solution solide s'élève en même temps que le gradient de concentration en gallium s'étale.

Puisque la diffusion dans une phase est d'autant plus élevée que le rapport T/T_f est plus important, l'augmentation du temps de maintien doit conduire à la diminution du terme D_b de la relation IV.7. Il se produit alors un accroissement de η_c et de la contrainte d'écoulement pour une vitesse de traction imposée.

- *La ductilité diminue lorsque le temps de maintien à 50°C est prolongé* (Cf. Tableau XXVIII). Puisque l'accroissement du temps de maintien à 50°C conduit à la diminution de D_b, le glissement relatif des cristallites doit devenir plus difficile et la ductilité des échantillons doit diminuer.

- *Les allongements sont réduits, pour une valeur de* m *donnée, lorsque* m *la vitesse de traction est plus faible* (Cf. Tableau XXXI). La composition de la solution solide Al-Ga initialement localisée au niveau des joints, évolue lors de la traction à 50°C. Dans notre étude, quelques observations suggèrent que la teneur en gallium de la solution solide intergranulaire diminue durant la déformation.

- La durée de fragilisation transitoire est réduite lorsque les échantillons sont tractionnés avec une faible vitesse de déformation ($\dot{\varepsilon}$=0,002 mn $^{-1}$ au lieu de $\dot{\varepsilon}$ = 0,02 mn $^{-1}$).

- La valeur de m diminue, pour une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ imposée, lorsque le taux de déformation ε préalablement imposé augmente (Cf. IV.2.1.1). *Rappelons que* m *diminue également lorsque le temps de maintien à 50°C augmente.*

- Les clichés de Debye-Sherrer sur les échantillons tractionnés révèlent l'absence d'un des anneaux constatés au début de la traction et dus à l'existence de la solution solide riche en gallium.

- Les observations au microscope électronique sur des échantillons tractionnés montrent l'absence de franges de moiré et de grains superposés, si souvent constatés sur des échantillons avant la déformation.

La diminution de la teneur locale en gallium a pour conséquence l'accroissement de la température de fusion de la solution solide intergranulaire, diminuant donc progressivement D_b (relation IV.8) ce qui rend la déformation intercristalline de plus en plus difficile. Lorsque la traction à lieu à $\dot{\varepsilon}$ = 0,002 mn $^{-1}$ au lieu de $\dot{\varepsilon}$ = 0,02 mn $^{-1}$, la contrainte nécessaire pour assurer la déformation est plus réduite, mais le temps correspondant à une déformation donnée est environ dix fois plus élevé. Les processus diffusionnels, sous l'effet combiné de la contrainte et de la durée de traction à 50°C sont donc importants si la vitesse de l'essai est faible. Il en résulte une réduction de la capacité de déformation, bien que la valeur de m mesurée à $\dot{\varepsilon}$ = 0,002 et 0,02 mn $^{-1}$ soit identique au début de la traction.

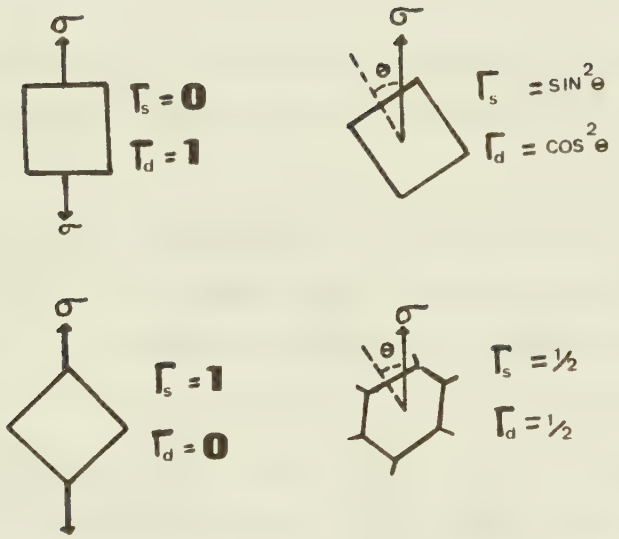


FIG.86. Schéma montrant la déformation de microcristaux en fonction de l'orientation relative de la contrainte appliquée pour deux types de microcristaux de morphologie différente (après Steevens, Réf.97).

- *Les allongements sont plus faibles, pour une quantité de gallium donnée, lorsque les échantillons sont préparés par laminage unidirectionnel* (Cf. Tableau XXXV). Tandis que la taille des cristallites détermine la viscosité et la vitesse de déformation intercristalline sous l'effet d'une contrainte appliquée, la part de la déformation due au glissement intercristallin T_s et celle due à la diffusion inter et intracristalline T_d sont conditionnées par la morphologie des cristallites. Steevans (97) a montré à partir des considérations géométriques, que les valeurs de T_s et T_d (Figure 86) sont en effet régies par l'orientation mutuelle des contraintes et des frontières de cristallites. Nous remarquerons à partir de ce modèle que la part du glissement intercristallin est nulle lorsque la contrainte est appliquée parallèlement aux joints. Nous avons constaté que les échantillons laminés unidirectionnellement présentent des cristallites allongés de solution solide Aℓ-Ga (Cf. Fig. 83). Le sens long des cristallites étant orienté selon l'axe de traction, le glissement intergranulaire est difficile et la capacité de déformation réduite. De plus, l'existence de gros cristallites (12µm environ) rend l'accommodation par déplacement intercristallin plus difficile et les allongements possibles sont donc plus réduits.

La présence de gallium facilite la croissance des grains et les lignes de glissement sont épaisses et sinueuses à 50°C. Bien que nous n'ayons pas procédé à une véritable étude de ce problème, nos expériences montrent que la croissance des grains à une température donnée est d'autant plus importante que la quantité de gallium préalablement introduite à 50°C est plus importante.

Nous avons signalé au § II.3.1 que la diffusion volumique du gallium de part et d'autre d'un joint produit un flux lacunaire vers le joint. Ces lacunes, d'autant plus nombreuses que la température de recuit est plus élevée et que la quantité de gallium à diffuser est plus importante, aident probablement la migration du joint.

En ce qui concerne les lignes de glissements épaisses et sinueuses dans les cristaux d'aluminium comportant 10 % en poids de gallium homogénéisés pendant 1 h à 200°C et déformés à 50°C, on peut dire que la traction à cette température (T = 323°K) correspond à une déformation à chaud pour cet alliage Aℓ-Ga dont la température de fusion T_f est de l'ordre de 620°K (323 > 0,5 T_f).

IV.4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE

Dans ce chapitre nous nous sommes attaché particulièrement à vérifier le modèle proposé au Chapitre III pour expliquer la fragilité transitoire et l'accroissement de la ductilité des échantillons à grains fins après pénétration totale du gallium à 50°C.

A cette fin, l'étude effectuée essentiellement sur un alliage Aℓ-Ti à 0,26 % Ti nous permet de dire que :

- la durée de la fragilité transitoire à 50°C est d'autant plus courte que la taille des cristallites est plus faible ;

- la fragilisation après l'imprégnation par le gallium à 50°C ne disparaît que lorsque le film liquide intergranulaire est complètement éliminé et transformé en une solution solide. Nous avons, en outre, montré que pour une quantité donnée de gallium absorbé, la période de la fragilité transitoire pourrait être réduite sous l'action de faibles contraintes ;

- la ductilité est d'autant plus importante que la taille des cristallites est faible et que la quantité de gallium absorbée est plus élevée ;

- la ductilité est conditionnée, en outre, par la taille et la morphologie des cristallites ; les cristallites allongés ne permettent pas d'obtenir des états superplastiques de l'aluminium.

En outre nous avons montré que l'imprégnation par le gallium peut être utilisée en vue d'obtenir un comportement superplastique à 50°C dans un composite d' Aℓ-$Aℓ_2O_3$ *obtenu par frittage-extrusion.*

En ce qui concerne les caractéristiques mécaniques obtenues sur l'alliage Aℓ-Ti à 0,26 % Ti laminé de 85 % par passes croisées, nous pouvons résumer ainsi nos résultats :

- Après l'imprégnation par 10 % en poids de gallium suivi d'un maintien à 50°C pendant 150 h, on obtient un matériau dont les caractéristiques mécaniques à 50°C correspondent à celles d'un état superplastique (le coefficient m de la sensibilité à la vitesse de déformation est de l'ordre de 0,4).

- La limite élastique de l'état initial laminé peut être récupérée à partir d'un état superplastique par un simple maintien durant 1 h à 100°C.

- Les allongements obtenus sur des échantillons imprégnés par du gallium ne peuvent pas être classés selon la valeur du coefficient m. Pour des valeurs de m identiques au départ, les allongements sont plus faibles lorsque la vitesse de traction est plus réduite.

En ce qui concerne l'étude structurale nous pouvons dire que :

- la déformation est intercristalline et localisée au niveau des blocs de cristallites où la teneur en gallium de la solution solide est la plus élevée,

- les échantillons n'ont pas de texture prédominante avant et après déformation,

- la présence d'un film intergranulaire de solution solide Aℓ-Ga permet d'expliquer les particularités observées au M.E à transmission ; nombreux joints parallèles à la surface des lames, franges de moiré et réseaux de dislocations presque parallèles au plan de la lame mince.

Qualitativement le comportement de ces matériaux est en accord avec le modèle de Ashby, bien que nos échantillons soient biphasés et que la composition de la solution solide Aℓ-Ga varie durant la traction.

CONCLUSIONS

Lorsqu'un polycristal d'aluminium est mis en contact avec du gallium liquide, il se produit les phénomènes suivants :

- l'étalement superficiel du film liquide de gallium,
- la pénétration intergranulaire du film liquide provoquant la fragilisation intergranulaire du matériau sous de faibles contraintes.

1°. *En ce qui concerne l'étalement superficiel*, nous avons constaté que la vitesse d'étalement dépend à la fois de la température et de l'état de la surface.

Quel que soit l'état de la surface (électrolytiquement polie ou polie et oxydée thermiquement au-dessus de 550°C, nous constatons toujours un accroissement de la vitesse d'étalement quand la température augmente de 50 à 150°C puis une diminution rapide ; le film liquide superficiel ne s'étalant plus à partir de 200°C environ. Cependant, lorsque la surface est oxydée thermiquement, la vitesse d'étalement à 50°C est environ 100 fois plus rapide que sur une surface simplement polie électrolytiquement et elle ne croît pas beaucoup entre 50 et 150°C.

L'accroissement de la vitesse moyenne d'étalement superficiel avec la température jusqu'à 150-160°C nous a amené à supposer que l'étalement est précédé par l'adsorption de gallium en avant du front liquide. La diminution de la vitesse d'étalement à partir de 150°C peut alors être attribuée à l'influence de la diffusion volumique du gallium qui, en devenant plus fort, empêche la formation de la couche adsorbée nécessaire à l'étalement du film liquide.

Le grand écart entre les vitesses d'étalement sur les deux types de surface laisse à penser que les valeurs des tensions superficielles et interfaciales favorisent l'étalement lorsque l'oxyde thermique existe.

2°. *En ce qui concerne la pénétration intergranulaire* du film liquide, elle est régie par la température et la structure du joint. Seul l'effet de la température à été étudié et nos essais sur des polycristaux confirment que la pénétration du film liquide est importante entre 30 et 125°C et qu'elle décroît assez brusquement ensuite. Comme l'étalement superficiel, la pénétration intergranulaire du film liquide semble donc précédée par la formation d'une couche adsorbée au niveau des interfaces entre les cristaux, mais nous n'avons pas de preuve directe de ce phénomène.

La pénétration intergranulaire provoque la fragilisation de l'aluminium entre 30 et 125°C et celle-ci peut être supprimée par un traitement de diffusion volumique à partir des températures supérieures à 200°C. Ce sont des phénomènes bien connus. Le film liquide intergranulaire est alors éliminé et remplacé par une solution solide Aℓ-Ga titrant localement 20 % en poids de gallium au maximum à 50°C. Rappelons cependant que lors des traitements d'homogénéisation nous avons observé la formation de cavités intergranulaires ou la migration locale des joints, signes de l'existence d'un flux lacunaire important de la matrice cristalline vers les joints riches en gallium.

3°. Partant de ces résultats, nous avons utilisé la pénétration intergranulaire du gallium à 50°C en vue d'obtenir une structure dans laquelle de fins cristaux d'aluminium sont entourés d'abord par un film liquide, lequel est ensuite transformé en une couche mince de solution solide Aℓ-Ga. Cette transformation de phase est réalisée à une assez basse température (50-100°C) afin d'obtenir un fort gradient local en gallium de part et d'autre des joints initiaux. La présence d'un film intergranulaire de solution solide Aℓ-Ga à bas point de fusion favorise alors le déplacement relatif des cristaux et permet une déformation sous de faibles contraintes, à condition toutefois que les cristaux soient de très petites dimensions.

Notre étude a porté essentiellement sur deux aluminium légèrement chargés en éléments d'addition (Aℓ à 0,03 % Fe et Aℓ à 0,26 % Ti) afin de mettre en évidence le rôle de la taille des cristaux, de la quantité de gallium absorbée, de la température et de la durée de maintien en température sur les caractéristiques mécaniques en traction de ces matériaux.

a) Rôle de la taille des cristaux pour une quantité de gallium donnée.

Dans le cas des cristaux très fins, dont la taille est inférieure à 50µm, nous avons pu montrer que la fragilisation par le gallium liquide n'est que transitoire au voisinage de la température ambiante. Un maintien à des températures comprises entre 50 et 100°C permet de supprimer la fragilité. On trouve une période de fragilité transitoire d'autant plus courte que la taille des cristaux est plus faible.

- Après la période de fragilisation transitoire la ductilité des échantillons est d'autant plus importante que la taille des cristaux est plus réduite. La ductilité observée ne varie d'ailleurs pas sensiblement avec la durée de maintien à 50°C sauf pour des temps très prolongés qui provoquent une diminution de la capacité de déformation.

b) Rôle de la quantité de gallium absorbée, pour une taille des cristaux donnée.

La période de fragilisation transitoire est trouvée d'autant plus longue et la ductilité d'autant plus importante que la quantité de gallium est plus élevée. Ainsi, pour un alliage Aℓ-Ti à 0,26 % Ti à cristallites équiaxes de 1 à 3µm, nous obtenons des allongements supérieurs à 300 % à 50°C pour une quantité de gallium de l'ordre de 10 %. Avec un composite Aℓ-$A\ell_2\ O_3$ du type SAP, les allongements possibles sont de 200 % avec une quantité de gallium de l'ordre de 3 % seulement. Dans les deux cas la limite élastique est très faible et les matériaux présentent les caractéristiques des alliages superplastiques.

Les états superplastiques sont dus à la présence d'une mince couche intergranulaire de solution solide Aℓ-Ga riche en gallium, donc à bas point de fusion: cette hypothèse a pu être confirmée par une étude structurale tant par microscopie optique ou électronique que par rayons X. Unetelle structure particulière, différente de celle des alliages superplastiques habituels, est utilisable pour la mise en forme des pièces dans l'état superplastique à des températures proches de la température ambiante. L'intérêt de ce type de matériau est d'ailleurs accru par le fait que les propriétés de superplasticité peuvent être supprimées grâce à un simple traitement de diffusion qui élimine la couche intergranulaire de solution solide Aℓ-Ga par homogénéisation. On récupère alors la limite élastique élevée du matériau telle qu'elle était

avant son imprégnation par le gallium.

La structure particulière que nous avons étudiée et les propriétés de superplasticité associées ont pu être obtenues dans le cas du système Aluminium solide-Gallium liquide parce que l'on a, à la fois :

- une structure à grains fins (< 10µm) et équiaxe,
- une absence de contraintes internes au moment de la pénétration du liquide,
- une pénétration intergranulaire facile avec mouillage des joints par le liquide,
- une solubilité notable des atomes du liquide dans le solide,
- une très faible diffusion volumique des atomes du liquide vers le solide à la température de pénétration, on peut alors transformer in-situ le liquide intergranulaire en un film de solution solide dont le point de fusion est beaucoup plus bas que celui des cristaux enrobés, tout en conservant un gradient de concentration élevé entre la matrice des cristaux et le film intergranulaire de solution solide,
- une stabilité de la taille des grains à la température de formation de la couche intergranulaire de solution solide.

Il n'est pas exclu que d'autres couples métal solide-métal liquide puissent présenter les mêmes caractéristiques à des températures plus élevées que la température ambiante.

BIBLIOGRAPHIE

1 C.E. ELBAUM - Trans. AIME, 215, 476 (1959)

2 H. ICHINOSE - Bull. Fac. Eng. Yokohama, 18, 137 (1969)

3 L. PEETERS - Thèse 3ème cycle Paris (1971)

4 C. ROQUES-CARMES - Thèse Paris (1971)

5 C.ROQUES-CARMES, M. AUCOUTURIER et P. LACOMBE - Mém. Sci. Rev. Mét., LXX N°3 207 (1973)

6 L. PEETERS, C. ROQUES-CARMES, M. AUCOUTURIER et G. WYON - Mém. Sci. Rev. Mét. LXIX, N°2, 81 (1972)

7 J.M. GUTIERREZ, J.P. MERIAUX, R. GOUTTE et C. GUILLAUD - Mém. Sci. Rev. Mét. LXXI, N°1, 32 (1974)

8 V.A. LABZIN et V.I. LIKHTMAN - Thèse Saratov (URSS) (1960)

9 V.I. LIKHTMAN, E.D. SCHUKIN et P.A. REHBINDER - Physicochemical mechanics of metal. Jerusalem (1964)

10 S. YUKAWA et M.J. SINTOT - Trans. AIME, 215, 338 (1959)

11 R.F. CHENEY, F.G. HOCHGRAF et C.W. SPENCER - Trans. AIME, 221, 492 (1961)

12 G.H. BISHOP - Trans. AIME, 242, 1343 (1968)

13 W.F. BREHM, J.L. GREGG et Li CHEYU - Trans. AIME, 242, 1205 (1968)

14 M. ANDREANI - Thèse Paris VI (1972)

15 J. BLANC-BENON, D. TREHEUX et P. GUIRALDENQ - 1er Congrès Internation du Mercure, Barcelons (1974)

16 Yu. V. GORYUNOV, N.V. PERTSOV, E.D. SCHUKIN et P.A. REHBINDER - DANS SSSR, 128, 269 (1959)

17 E.D. SCHUKIN, N.V. PERTSOV et Yu. V. GORYUNOV - Kristallografiya, 4, 887 (1959)

18 N.V. PERTSOV - Thèse Moskva (1960)

19 J.A. BARKER - Lattoce Theories of the liquid state, Oxford, Pergamon press., (1963)

20 W. ROSTOKER, J.M. Mc CAUGHEY et H. MARKUS - Embrittlement by liquid metals, Reinholds, NY (1960)

21 R.C. CARLSTON - Liquid metal embrittlement, Naval Research Reviews (1965)

22 N.S. STOLOFF - Surfaces and interfaces 11, 14, Sagamore Army Mat. Res. Conf. (1968)

23 D. DUC, D. MARCHIVE, D. TREHMEUX et D. GUIRALDENQ - Bull. Cercle d'étude des métaux, Tome XIII, N°1 (1975)

24 A.R.C. WESTWOOD et M.H. KAMDAR - Phil. Mag., 8, 789 (1963)

25 C.M. PREECE et A.R.C. WESTWOOD - Trans. AIME., 62, 418 (1969)

26 M.H. KAMDAR et A.R.C. WESTWOOD - Phil. Mag., 15, 641 (1967)

27 A.R.C. WESTWOOD, C.M. PREECE et M.H. KAMDAR - Fracture vol.3, p.589, Academic Press (1971)

28 M.H. KAMDAR - Embrittlement by liquid metals (Progess in Materials Sciences) 15, 4 (1973)

29 Francis A. SHUNK et Willam R. WARKE - Scripta Metallurgica, 8, 519 (1974)

30 N.J. PETCH et P. STABLES - Nature 169, 842 (1952)

31 H. ZOLLER, Metall. Dtsch - 11, 378 (1957)

32 S.K. MARYA et G. WYON - Comptes rendus, 275, Série C, 1089 (1972)

33 S.K. MARYA et G. WYON - Metallography (sous presse)

34 C. BRICHET, L. PEETERS, C. ROQUES-CARMES et G. WYON - Comptes rendus 271, 617 (1970)

35 C. ROQUES-CARMES, L. PEETERS, C. BRICHET, M. AUCOUTURIER et G. WYON - Metallography, 4, 385 (1971)

36 C.A.P. HORTON et J.K. GODAND - Metallography, 6, 131 (1973)

37 H. BUKALLIL, C. ROQUES-CARMES, R. TIXIER, M. AUCOUTURIER et P. LACOMBE - Metal Science 8, 387 (1974)

38 E.E. UNDERWOOD - J. Metals 14, 914 (1962)

39 G. CIZERON - Métaux Corrosion Industrie n°512, 141 (1968)

40 H. NAZIRI et R. PE ARCE - Metals Design Ang. Handbook (1970)

41 G.J. DAVIES, J.W. EDINGTON, C.P. CUTLER et K.A. PADMANBHAN - Journal of Materials Sciences 5, 1091 (1980)

42 D. Mc LEAN - Met. Sci. J., 4, 144 (1970)

43 R.H. JOHNSON - Met. Rev. 4, 146 (1970)

44 R.H. JOHNSON - Design Engineering (1969)

45 B. BAUDELET - Mém. Sci. Rev. Mét. LXVIII, N°7-8, 479 (1971)

46 W.A. BACKOFEN, I.R. TURNER et D.H. AVERY - Trans. ASM. 57, 980 (1964)

47 D.H. AVERY et W.A. BACKOFEN - Trans. ASM. 58, 551 (1965)

48 S.W. ZEHR et W.A. BACKOFEN - Trans. ASM, 61, 300 (1968)

49 S.T. KONOBEYEVSKII - Zh Expt. Terr. Fiz 13, 6 (1943)

50 A.A. PRESNYAKOV et V.V. CHERVYAKOVA - Fiz. Met. I. Metallored, 8, 114 (1959)

51 A.A. PRESNYAKOV et G.V. STARIKOVA - Physics of Metals and Metallog. Pergamon Press Transl. 13, 125 (1962)

52 T.H. ALDEN - Acta. Met., 15, 469 (1967)

53 T.H. ALDEN - Trans. Met. Soc. AIME., 236, 1633 (1965)

54 T.H. ALDEN et H.W. SCHADLER - Trans. Met. Soc. AIME., 242, 825 (1968)

55 F.R.N. NABARRO - Proc. Conf. on Strength of Solids, Cambridge 75 (1948)

56 C. HERRING - J. Appl. Phys., 21, 437 (1950)

57 H.W. HEYDEN et J.H. BROPHY - Trans ASM 61, 542 (1968)

58 H.W. HEYDEN et J.H. BROPHY - Trans ASM 61, 852 (1968)

59 R.H. JOHNSON, C.M. PARKER, L. ANDERSON et O.D. SHERBY - Phil. Mag. 18, 1309 (1968)

60 C.M. PARKER, R.H. JOHNSON et O.D. SHERBY - Trans. Met. Soc. AIME. 242, 2485 (1968)

61 F.D. FIKE et H.J. ROCK - Trans. ASM 62, 537 (1969)

62 M.F. ASHBY - Surface Science 31, 498 (1972)

63 R. RAJ et M.F. ASHBY - Trans. Met. Soc. AIME 2, 1113 (1971)

64 M.F. ASHBY - Scripta Met. 7, 837 (1969)

65 M.F. ASHBY et R.A. VERRALL - Acta Met., 21, 149 (1973)

66 M. SUERY et B. BAUDELET - J.Materials Sciences, 10, 1022 (1975)

67 F.W. CROSSMAN and M.F. ASHBY - Acta Metallurgica, 23, 425 (1975)

68 H. NAZIRI, R. PEARCE, M.H. BROWN et K.F. HALE - J.Microscopy 97, 229 (1973)

69 H. NAZIRI, R.PEARCE, M.H. BROWN et K.F. HALE - Acta Metallurgica 23, 489 (1975)

70 S.K. MARYA et G. WYON - Comptes rendus, 280 Série C, 1077 (1975)

71 S.K. MARYA et G. WYON - Scripta Metallurgica, 9, 1009 (1975)

72 S.K. MARYA et G. WYON - Comptes rendus, 281, Série C, 11 (1975)

73 S.K. MARYA et G. WYON - J. Physique, C-4, Tome 36, C4-309 (1975)

74 S.K. MARYA et G. WYON - 4 I.C.S.M.A. Nancy (1976) sous presse

75 H. RAETHER - Métaux et Corrosion, 293, 2 (1950)

76 N.B. PILLING and R.E. BEDFORTH - J. Inst. Metals, 29, 429 (1923)

77 G. HASS - Optik 1, 134 (1946)

78 G. WYON - Thèse Paris (1968) Publ. Métaux (1971)

79 P. PASCAL - Nouveau traité de chimie minérale. Tome X

80 N.L. PERTERSON et D. ROTHMAN - Phys. Rev., B 1, N°8, 3269 (1970)

81 F. JONARD-GUERIN - Thèse Paris (1973)

82 F. JONARD-GUERIN, M. PERRIN et G. WYON - Metal Science, 9, 253 (1975)

83 F. BOUTIN - J. Physique, C4, Tome 36 (1975)

84 Ahcene HAMEG, S.K. MARYA et G. WYON - Comptes rendus, Série C, 279 867 (1974)

85 H. HU and S.R. GODMAN - Trans. AIME 227, 627 (1963)

86 W. BOLLMAN - Phys. Rev., 103, 1588 (1956)

87 J. HOWARD - Scripta Metallurgica, 7, 295 (1973)

88 L. BOSIO et al. - Mém. Sci. Rev. Métal., LVIII, 43 (1961)

89 K. NUTALL - Phd Thesis, University of Manchester (1969)

90 J. MORICEAU - Bulletin CEM XI, 777 (1971)

91 P.B. HIRSCH, A. HOWIE, R.B. NICHOLSON, D.W. PASHLEY and M.J. WHELAN - Electron microscopy of thin crystals, Butterworth, London (1965)

92 J.F. STOHR et R. VALLE - Phil. Mag., 32, p.43 (1975)

93 P. COULOMB - La texture dans les métaux de réseau cubique, Dunod, Paris (1972)

94 J. HERENGUEL - Mem. Sci. Rev. Met. LVI, n°3, 273 (1959)

95 D. GELLI, D. GUALANDI et L. MORI - Mém. Sci. Rev. Met., LXII, n°12, 951 (1965)

96 P. BONNET and M. GRIN - Mém. Sci. Rev. Met., LX, N°10 (1963)

97 R.N. STEEVENS - Surface Science, 31, 543 (1972)